



TITLE:

誘電摩擦理論による電解質溶液の
輸送性質の研究(Dissertation_全文
)

AUTHOR(S):

伊吹, 和泰

CITATION:

伊吹, 和泰. 誘電摩擦理論による電解質溶液の輸送性質の研究. 京都大学
, 1989, 理学博士

ISSUE DATE:

1989-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k4183>

RIGHT:

学 位 申 請 論 文

伊 吹 和 泰

誘電摩擦理論による電解質溶液の輸送性質の研究

伊 吹 和 泰

1988.12.

目 次

1. 緒 論
 2. 電解質溶液の輸送係数
 - 2.1. 極限モル電気伝導度
 - 2.2. イオンの回転相関時間
 - 2.3. 粘度B係数
 3. 誘電摩擦理論の展開
 - 3.1. Navier-Stokes方程式
 - 3.2. Navier-Stokes方程式による摩擦係数の計算
 - 3.3. Stokes-Einsteinの関係
 - 3.4. 電解質系に於るStokes-Einsteinの関係
 - 3.5. 初期の誘電摩擦理論 (Boyd-Zwanzig理論)
 - 3.6. 溶媒の速度場の取り込み (Zwanzig, Clarkの理論)
 - 3.7. Hubbard-Onsager方程式
 4. Hubbard-Onsager方程式による摩擦係数の計算
 - 4.1. 並進摩擦係数
 - 4.2. 回転摩擦係数
 - 4.3. 粘度B係数
 5. Hubbard-Onsager方程式に基づく誘電摩擦理論のテスト
 - 5.1. 電気伝導度
 - 5.2. 回転相関時間
 - 5.3. 粘度B係数
 6. 結 論
- 付録
1. 異方的な誘電体中での電氣的応力テンソル
 2. 一様流中のイオンの周りの速度場についてのHubbard-Onsager方程式の解と並進摩擦係数の数値計算
 3. 二つの誘電緩和時間を持つ系に対するHubbard-Onsager理論の拡張
- 参考文献
- 謝 辞
- 計算に使用した物性値及びその出典

1. 緒 論

物理化学に於る電解質溶液論の重要性については、今さらここで繰り返す必要はない。van't Hoff、Arrhenius、Ostwaldといった巨人たちの研究によって、物理化学という学問そのものの誕生にも大きく寄与した分野である。これからここで問題にする輸送性質の分野では、Kohlrauschによる電気伝導度の実験的研究がとくに有名である。彼の名のもとに呼ばれる希薄溶液の電気伝導度の濃度依存性の法則は、活量係数の濃度依存性の問題と並んで、今世紀初頭に於ける理論的な興味の中心的対象であった。連続体モデルを用いてイオン=イオン間の静電的相互作用を考慮し、その問題を一挙に解決したのが、Debye-Hückel理論[1]、及びそれに基づくOnsagerの伝導度理論[2]である。これらの理論は、実験と定量的に見事な一致を示し、現在に於てもなおその重要性を失っていない。分子論的な裏付けを欠いていたとはいえ、この理論が希薄溶液のイオン=イオン相互作用の問題を解決したといっても過言ではないだろう。その後、これらの法則はMayer[3]、Réisibois[4]を始めとする人々によって分子論的にさらに詳しく研究された。そして、あとには二つの大きな問題が残された。パラメータとして残されている輸送係数の無限希釈量を理論的に計算することと、濃厚溶液の性質を説明することである。後者の問題については、まだまだ模索の段階である。本研究では前者の問題を取り扱うが、これはイオン=溶媒相互作用の解明という根本的な問題であるにもかかわらず、現状は定量的な理解からは程遠い。当然、分子論的に輸送係数を計算することが、最終的な目標として設定されるべきであるが、その前段階としての連続体モデルにも未だ不十分な点がある。そこで、現在最も進んだ連続体モデルによって無限希釈の輸送係数を計算し、モデルの妥当性と限界とを明らかにするのが本研究の目的である。

連続体モデルとは、溶質を一定の形を持った剛体とみなし、溶媒は、分子の集団であることを全く忘れ、構造のない連続体とみなして取り扱うモデルである。その中でも、溶質を剛体球とみなすのがsphere-in-continuumモデルで、溶液化学における最も簡単なモデルといえよう。このモデルの適応範囲は非常に広く、イオンの水和のエネルギーなどの静的な問題から、拡散係数や粘度のような動的性質、更には化学反応にまで及ぶ。このモデルの利点は何よりもまづその簡単さにある。そして一旦このモデルの立場に立ってしまうと、巨視的な方程式（例えば、流体力学のNavier-Stokes方程式）に従って任意性なく計算を進めていくことが出来る。勿論、このモデルは現実の不当な単純化に基づいており、本来は溶質分子のサイズと質量とが溶媒分子に比

べて非常に大きい極限でのみ妥当である。しかし、溶媒と溶質とが同程度のサイズの場合に適用しても、あまり現実からはかけ離れていない結果を预言する。これらの理由から、現在でも連続体モデルは広く利用されている。我々がこれから考える電解質溶液の動的挙動については、溶液中のイオンの比較的ゆっくりした運動を取り扱うので、現在でも多くの場合には線形化したNavier-Stokes方程式に基づく連続体モデルが使用されている。しかし、このモデルは、イオンと溶媒との電氣的な相互作用を無視しているので、電解質溶液の特徴を表わすことが出来ないことは明らかである。そこで本研究では、Hubbard-Onsager方程式[5, 6]に基づく誘電摩擦モデルを使用する。このモデルは、1960年代に始まるこの分野での理論的研究の到達点であるが、今まで実験との比較が十分になされていなかった。

ここで問題にする量は、無限希釈に於るイオンのモル電気伝導度、回転相関時間、及び粘度の濃度依存性のB係数である。これらは、イオンに固定した座標から眺めれば、溶媒の並進・回転・変形の運動にそれぞれ対応している。このことから分かるように、これら三つの量は互いに深く関わっていると考えられるが、その事実を十分考慮に入れて理論と実験との比較を行なった例はまだない。その意味から、本研究は、電解質溶液の連続体モデルに対する初めての系統的かつ網羅的なテストである。

以下の章の構成は、次のとおりである。2章では、上記の輸送係数の定義を与える。3章では、誘電摩擦理論の歴史を簡単に紹介し、Hubbard-Onsager理論の重要性和革新性を明らかにする。4章では、具体的にここで用いる誘電摩擦理論の内容を述べ、摩擦係数を計算する。5章は理論と実験との比較、6章は結論である。

2. 電解質溶液の輸送性質

2.1. 極限モル電気伝導度

電解質溶液に電圧をかけると、通常のOhmの法則に従って電流が流れる。この時の単位長さ、単位断面積あたりの電気抵抗の逆数は、導電率と呼ばれる。溶液の導電率 κ から溶媒の導電率 κ_s を差し引き、電解質の濃度 c で割った量が、モル電気伝導度 Λ である。

$$\Lambda = \frac{\kappa - \kappa_s}{c} \quad (2.1.1)$$

このモル電気伝導度を濃度ゼロに外挿した値が、極限モル電気伝導度 Λ° である。

希薄溶液の電気伝導度の測定の歴史は大変古く、前世紀の終わりには、以下に述べるKohlrauschの二つの法則が実験的に知られていた。

Kohlrauschのイオン独立移動の法則によれば、電解質の極限モル電気伝導度は、それぞれのイオンの寄与に分割することができる。

$$\lambda_+^\circ = \Lambda^\circ t_+^\circ \quad (2.1.2)$$

$$t_+^\circ + t_-^\circ = 1 \quad (2.1.3)$$

λ_+° は陽イオンの極限モル電気伝導度、 t_+° , t_-° は、それぞれ陽イオン及び陰イオンの無限希釈に於る輸率である。輸率は測定可能な量なので、この分割は任意性なく行なうことが出来る。これは、電気伝導度を研究するうえでの大きな利点である。

イオンの極限モル電気伝導度は、イオンの易動度 u (単位電場がかかった時の速さ) と次のような関係にある。

$$\lambda^\circ = F u \quad (2.1.4)$$

F はFaraday定数である。外部の電場によってイオンにかかる力と、イオンが一定の速度で並進する時の摩擦力との釣合いで易動度が決まるとすれば、イオンの電荷を e として、次の関係が成り立つ。

$$\lambda^\circ = \frac{|F e|}{\zeta_\tau} \quad (2.1.5)$$

ζ_τ はイオンの並進に対する摩擦係数である。この式は、拡散係数についてのよく知られたEinsteinの関係の一変形である。本研究では、以後この式をとおして極限モル電気伝導度と理論的に計算される摩擦係数とを結び付ける。

無限希釈の極限に於る電解質のモル電気伝導度の濃度依存性は、Kohlrauschの法則

とよばれ、次のように表わされる。

$$\Lambda = \Lambda^0 - S c^{1/2} \quad (2.1.6)$$

Sは定数であるが、Onsager[2]によって理論的に計算された。Onsagerの理論の詳細はこの論文の目的と直接の関連はないが、彼の用いたモデルは、のちにふれる初期の誘電摩擦理論のモデルとの類似点が多いので、ここに紹介しておく。

いま、溶媒を誘電率 ϵ_0 の連続体とし、イオンを点電荷とする。Debye-Hückel理論によれば、平衡状態に於て、電荷 e の中心イオンの周囲には、Debye長さ κ^{-1} で特徴づけられる総電荷 $-e$ の球対称のイオン雰囲気がある。Debye長さは、次のように定義される。

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon_0 k T} \sum n_i e_i^2 \quad (2.1.7)$$

k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 n_i 及び e_i は、それぞれ i イオンの数密度と電荷である。 κ は濃度の平方根に比例する。Onsagerによれば、イオンが外部の電場の影響で並進する時には、イオン雰囲気から二種類の力が働く。一つは、中心イオンの並進に対してイオン雰囲気の動きが瞬間的に追従できず、両者の関係に非対称が生じるために働く力である。これは緩和効果と呼ばれている。(初期の誘電摩擦のモデルは、このイオン雰囲気を溶媒の電気分極に置き換えたもので、溶媒緩和モデルとも呼ばれている。) もう一つは、電場に従ってイオン雰囲気が中心イオンとは逆の方向に動くため、中心イオンがそれによって作られる溶媒の流れに逆行する効果によるもので、電気泳動効果と呼ばれている。この二つの効果のオーダー・エスティメーションをしておこう[7]。

電気ポテンシャルがある瞬間に変化した時、イオン雰囲気が新しい平衡へ向かう過程を特徴づける時間をイオン雰囲気の緩和時間 τ と呼ぶが、それはおおむね、イオンが拡散によってDebye長さ程度移動するのに要する時間とみなすことが出来る。拡散方程式を次のように書き直せば、そのオーダーを知ることが出来る。

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} \quad \rightarrow \quad \Delta t = \frac{\Delta x^2}{D} = \frac{\Delta x^2}{\nu k T}$$

D はイオンの拡散係数、 ν は並進摩擦係数の逆数である。(ν を易動度と呼ぶこともある。さきに述べた定義とは $|e|$ 倍だけ違っている。) 拡散係数と摩擦係数との関係には、後に述べるEinsteinの関係を用いた。簡単のためすべてのイオンの易動度は等しいとすると、イオン雰囲気の緩和時間は次のようになる。

$$\tau = \frac{1}{\nu k T \kappa^2} \quad (2.1.8)$$

この時間の間に、中心イオンは外部電場 E のもとで距離 δ だけ動く。

$$\delta = E u \tau = \frac{e E}{k T \kappa^2} \quad (2.1.9)$$

δ と κ^{-1} との比 Q が、系の非対称性を特徴づけるパラメータになる。

$$Q = \frac{e E}{k T \kappa} \quad (2.1.10)$$

イオン雰囲気を中心イオンから κ^{-1} の距離にある $-e$ の電荷で置き換えると、イオン雰囲気が中心イオンに加える力は $-e^2 \kappa^2 / \epsilon_0$ と近似出来る。系の非対称性によって中心イオンに加えられる外場方向の力 Δf_R は、この力の Q 倍程度である。

$$\Delta f_R = \frac{-e^2 \kappa^2}{\epsilon_0} Q = \frac{-e^2 \kappa}{\epsilon_0 k T} e E \quad (2.1.11)$$

これが緩和効果による力である。

電気泳動効果については、次のように考える。イオン雰囲気、半径が κ^{-1} の剛体球であるとみなす。外部電場 E によってそれが動く速さ v は、次の章で述べる Stokes 則を使えば、次のように書ける。

$$v = \frac{-\kappa e E}{6 \pi \eta^0} \quad (2.1.12)$$

η^0 は溶媒の粘度である。イオン雰囲気の中の溶媒はこれと同じ速さで動いているとすれば、中心イオンがこの流れに逆らうために余分に受ける力 Δf_E は、これに摩擦係数を掛けたものになる。

$$\Delta f_E = \frac{-\kappa}{6 \pi \eta^0 \nu} e E \quad (2.1.13)$$

これが、電気泳動効果による力である。

イオンにかかる全ての力 f は

$$f = e E + \Delta f_R + \Delta f_E \quad (2.1.14)$$

$E = 1$ の場合の力 f に $F \nu$ を掛ければモル電気伝導度が出る。

$$\lambda \sim \lambda^0 - \left(\frac{e^2 \lambda^0}{\epsilon_0 k T} + \frac{F e}{6 \pi \eta^0} \right) \kappa \quad (2.1.15)$$

κ は $c^{1/2}$ に比例するので、Kohlrausch の法則を導くことが出来た。この式から分かるように、係数 S は常に正である。

その後、 $c^{1/2}$ よりも高次の項の計算がFuossとOnsager[7, 8]によってなされた。イオン会合の効果を無視した場合、彼等の結果は次のような関数になる。

$$\Lambda = \Lambda^0 - S c^{1/2} + E c \log c + J c \quad (2.1.16)$$

S , E , J は理論的に計算出来る係数で、 J にはイオン・サイズのパラメータを含む。

このように、十分希薄な溶液の電気伝導度を測定すれば、Kohlrauschの二つの法則によって、無限希釈に於るイオンのモル電気伝導度を任意性なく求めることが出来る。この事実と高い実験精度とは、動的なイオン=溶媒相互作用を考える上で、電気伝導度が非常に有用であることを示している。しかも、簡単な電解質についてみれば、現在までに蓄積された実験データは膨大であり、モデルの広範囲で系統的なテストが可能な状況にある。

2.2. イオンの回転相関時間

偏光Raman分光法や、MNRによって、溶液中でのある種のイオンの回転運動を観測することが出来る。例えば、Raman散乱の帯形解析から、次のような回転相関関数を得ることができる[9, 10]。

$$G_r(t) = \langle (3 [\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)]^2 - 1) / 2 \rangle \quad (2.2.1)$$

ここで \vec{u} は、分子の方向を表わす単位ベクトルである。 $\langle \rangle$ は、平衡でのアンサンブル平均を表わす。この相関関数の特性時間がイオンの回転相関時間 τ_R である。この量はまた、NMRのスピン=格子緩和時間 T_1 とも関係付けられる[11]。回転拡散のモデルが成立するとすれば、回転相関関数は指数関数的に減衰し、回転相関時間と回転摩擦係数 ζ_R とは、次のような関係で結び付けられる。

$$\tau_R = \frac{1}{6 D_R} = \frac{\zeta_R}{6 k T} \quad (2.2.2)$$

ここで、 D_R は回転拡散係数である。

測定される回転相関時間は、もともとイオンのものなので、電気伝導度の場合のように各イオンの寄与に分割する必要はない。しかし、濃度には当然依存し、さらにその濃度依存性是对イオンによって変化する。故に、さまざまな対イオンについて濃度を変えて回転相関時間を測定し、無限希釈の極限では対イオンに依存しないという仮定のもとに外挿を行ない無限希釈量を求める。但し、無限希釈量を求めるのに十分な程度の希薄な溶液について、濃度と対イオンを系統的に変化させた測定は、比較的最近のNMRによるMasudaらの研究[12-15]が、おそらく初めての例であり、回転相関

時間の濃度依存性の法則は、実験的にも理論的にも確立されていない。よって、無限希釈への外挿はある程度の任意性を伴うことをまぬがれ得ない。但し、ごく最近になって、RamanとNMRとを併用して回転相関時間の濃度依存性の関数形を実験的に明らかにしようという試みがなされている[16,17]。その結果によると、濃度が十分薄い場合には、回転相関時間は濃度に対して一次関数的に変化する。

このように、イオンの回転運動については研究の歴史も浅く、これからなすべきことが山積している。しかし、ここではデータの存在する限りに於て、並進・粘度との関連に注意しながら考察をすすめていく。

2.3. 粘度B係数

粘度は、流体が変形する時にかかる応力と関係した量である。流体の速度場が、流れと垂直な一方向にのみ一定の速度勾配を持つようなものの場合、速度勾配の方向に垂直な単位面積にかかる流れの方向の応力を σ とすれば、速度勾配と応力との関係は次のように表わされる。

$$\sigma = \eta \frac{d v_y}{d x} \quad (2.3.1)$$

この比例係数 η が粘度である。より精密な定義は、流体力学方程式と関連して後に述べる。

電解質希薄溶液の粘度の濃度依存性は、次のJones-Dole式[18]で表わされることが実験的に知られている。

$$\frac{\eta}{\eta^0} = 1 + A c^{1/2} + B c \quad (2.3.2)$$

η は溶液の粘度、 η^0 は純溶媒の粘度であり、A、Bは定数である。

Jones-Dole式の関数形は、Debye-Hückel理論をヒントに見出されたものであるが[19]、そのことから予測されるように、A係数はOnsager理論と類似の理論によって計算出来る。この計算は、FalkenhagenとDoleによって初めてなされた[20-22]。電気伝導度の場合のように、そのオーダー・エスティメーションをしておこう。

ここでは、電荷 e を持った中心イオンは静止しており、溶媒の y 方向の速度は中心イオンを原点として αx で与えられるとする。イオン雰囲気は、中心イオンから x 方向へ κ^{-1} だけ離れた位置にある電荷 $-e$ のひとつのイオンで置き換える。イオン雰囲気の緩和時間 τ （伝導度の場合と同じ）の間にイオン雰囲気が動く距離 δ は次のよう

になる。

$$\delta = \frac{\alpha}{\nu k T \kappa^3} \quad (2.3.3)$$

すると、系の非対称性を表わす比Qは、

$$Q = \frac{\alpha}{\nu k T \kappa^2} \quad (2.3.4)$$

となる。よって、緩和効果によって中心イオンにかかるy方向の力 Δf_R は

$$\Delta f_R = \frac{e^2 \alpha}{\epsilon_0 \nu k T} \quad (2.3.5)$$

である。溶液中のすべてのイオンを考慮に入れる必要があるので、まづこれに濃度をかける。次に、体積力を面積力に変える必要があるので、特性長さ κ^{-1} をかける。すると、緩和効果による応力 $\Delta \sigma_R$ は、

$$\Delta \sigma_R = \frac{e^2 \alpha}{\epsilon_0 \nu k T} \cdot \frac{N}{1000} \cdot \frac{c}{\kappa} \quad (2.3.6)$$

となる。NはAvogadro数である。N/1000は単位をそろえるために掛けた。粘度に対しては、電気泳動効果の存在が考えられないので、全応力 σ は次のようになる。

$$\sigma = \eta^0 \alpha + \Delta \sigma_R \quad (2.3.7)$$

よって溶液の粘度 η は

$$\frac{\eta}{\eta^0} \sim 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 \nu k T \eta^0} \cdot \frac{N}{1000} \cdot \frac{c}{\kappa} \quad (2.3.8)$$

摩擦係数を極限モル電気伝導度から求めれば、A係数を理論的に計算出来る。これから分かるように、A係数は常に正である。

粘度B係数については、イオン=イオン相互作用の寄与は十分小さいことが理論的に知られており[23]、イオン=溶媒相互作用のみによって決まると考えて差し支えない。本研究で問題にするのは、このJones-Dole式のB係数である。(イオン対の生成が無視出来ない場合には、それを考慮に入れたJones-Dole式の拡張形を用いることもある。) B係数は、A係数とは異なり、その符号が正にも負にもなりうる。

Jones-Dole式のB係数は電解質についてのものであるが、これを各イオンの寄与に分割することが一般に行なわれている[24]。但し、粘度の場合には電気伝導度の輸率に相等する量が存在しないので、この分割には任意性がつきまとう。水溶液系について一般に受け入れられている分割法は、各温度でカリウム・イオンと塩化物イオンとのB係数が等しいとおくものである[25]。

電解質溶液の粘度についても測定は古く、あまり系統的とはいえないが、現在までに存在するデータは相当な量にのぼる。

3. 誘電摩擦理論の展開

3.1. Navier-Stokes方程式[26, 27]

この章では誘電摩擦理論の歴史を概観し、本研究でとりあげるHubbard-Onsager理論の重要性と革新性を明らかにする。そのためには、誘電摩擦理論以前の連続体モデルに触れる必要がある。連続体モデルでは、イオンを剛体とみなし、周囲の流体の並進・回転・変形についての摩擦係数を、巨視的な方程式から計算する。その方程式として最も簡単で、最も一般に使用されているのが、粘性流体のゆっくりした運動を取り扱う、線形化されたNavier-Stokes方程式（Stokes方程式）である。

粘性を伴わない理想流体の運動方程式は、Eulerの方程式である。

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p \quad (3.1.1)$$

ここで、 ρ は流体の密度、 \vec{v} は速度場、 p は圧力場である。左辺の括弧内は、 \vec{v} の実質微分とよばれ、流体要素が流されていることを考慮に入れた時間微分である。この式からは、流体中を一定速度で運動する物体には力が働かないことが導かれる。よく知られたd'Alembertの背理である。摩擦係数が値を持つためには、圧力の他に粘性応力の効果を取り入れる必要がある。

式(3.1.1)に粘性応力の効果を取り入れるために、Stokesは次のような考察を行なった。ある点 \vec{r} から微小距離 $\delta \vec{r}$ 離れた位置における流体の速度 $\vec{v}(\vec{r} + \delta \vec{r})$ を考える。簡単のために、流体は非圧縮性であるとし、速度勾配は十分に小さく、Taylor展開の第二項以下は無視出来るものとする。

$$\vec{v}(\vec{r} + \delta \vec{r}) = \vec{v}(\vec{r}) + \left(\frac{d \vec{v}}{d \vec{r}} \right)_r \cdot \delta \vec{r} \quad (3.1.2)$$

$(d \vec{v} / d \vec{r})_r$ は、 \vec{r} における速度勾配テンソルである。この速度勾配テンソルを対称部分symと反対称部分antに分ける。

$$\vec{v}(\vec{r} + \delta \vec{r}) = \vec{v}(\vec{r}) + \left(\frac{d \vec{v}}{d \vec{r}} \right)_{\text{sym}} \cdot \delta \vec{r} + \left(\frac{d \vec{v}}{d \vec{r}} \right)_{\text{ant}} \cdot \delta \vec{r} \quad (3.1.3)$$

右辺第一項は流体の並進を表わす。第三項は回転である。すると、流体の変形のみを表わす部分は第二項となる。よって粘性応力は、速度勾配テンソルの対称部分に比例すると考え、その比例定数 η^0 を粘度と呼んだ。圧力の部分を加えると流体力学的応

力テンソル $\overline{\sigma}_H$ の $i k$ 成分は次のように書ける。

$$\sigma_{H, ik} = \eta^0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) - \delta_{ik} p \quad (3.1.4)$$

δ_{ik} はKroneckerの δ である。この応力テンソルの発散と慣性力とが釣り合うとして導かれた方程式が、粘性流体の運動方程式であるNavier-Stokes方程式である。

$$\begin{aligned} \rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] &= \nabla \cdot \overline{\sigma}_H \\ &= -\nabla p + \eta^0 \nabla^2 \vec{v} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

このような考え方をすれば、本研究で取り上げる輸送係数は、それぞれイオンの周囲の流体の並進・回転・変形と結び付いており、すべての運動を網羅しているということが出来る。

このNavier-Stokes方程式は非線形の方程式であるが、ゆっくりした定常流に対しては、次のような線形の方程式に近似することが出来る。

$$\nabla p = \eta^0 \nabla^2 \vec{v} \quad (3.1.6)$$

この近似はStokes近似と呼ばれ、この方程式は線形化されたNavier-Stokes方程式、あるいは単にStokes方程式と呼ばれる。Stokes近似が成立するためには、Reynolds数と呼ばれる無次元量 Re が十分に小さくなければならない。

$$Re = \frac{\rho u l}{\eta^0} \quad (3.1.7)$$

u 、 l はそれぞれ、系を特徴づける速さと長さである。Reynolds数は、慣性力の粘性力に対する比である。水中のカリウム・イオンの並進について、易動度と結晶イオン半径とからReynolds数を求めると、 10^{-9} 程度となり、Stokes近似が成立することが分かる。水中の硝酸イオンの回転については 10^{-1} 程度であり、この近似が完全に成り立つ状況ではないかも知れないが、定性的な議論には問題はないと思われる。変形の場合には、速度勾配が十分に小さければReynolds数も小さい。

3.2. Navier-Stokes方程式による摩擦係数の計算[26-28]

この節では、線形化されたNavier-Stokes方程式から摩擦係数を導く。ここでは、必ずしも文献[26-28]のとおりの方法ではなく、後にHubbard-Onsager方程式から摩擦係数を導く場合と同様の方法を用いる。

イ. 並進摩擦係数の計算

並進の摩擦係数を求めるには、はじめに、一定速度 \vec{u} で並進する流体の流れの中で静止している半径 R の球の周りの速度場を計算する。

軸対称な速度場の一般的な形は、次のようなものである。

$$\vec{v} = \frac{1}{2} \nabla \times (f(r) \vec{u} \times \vec{r}) \quad (3.2.1)$$

\vec{u} は無限遠点での流体の速度である。座標の原点は球の中心にとる。

ここでStokes方程式(3.1.6)の回転をとる。勾配の回転は恒等的にゼロだから、圧力の項は落ちる。

$$0 = \nabla^2 (\nabla \times \vec{v}) \quad (3.2.2)$$

式(3.2.1)を(3.2.2)に代入すると、 $f(r)$ に関する次の方程式を得る。

$$0 = \frac{d^4 f}{dr^4} + \frac{8}{r} \frac{d^3 f}{dr^3} + \frac{8}{r^2} \frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{8}{r^3} \frac{df}{dr} \quad (3.2.3)$$

この解は次の形に書ける。

$$f(r) = a - \frac{b}{r} + \frac{c}{r^3} \quad (3.2.4)$$

a, b, c は球の表面に於ける境界条件から求めることが出来る。

$$f(\infty) = 1 \quad (3.2.5)$$

$$f(R) = 0 \quad (3.2.6)$$

$$\gamma v_t^2 = \sigma_t v_t \quad (\text{at } r = R) \quad (3.2.7)$$

最初の条件は、無限遠点での速度が \vec{u} になることを保障する。二番目の条件は、球の表面で速度の法線成分がゼロになること、すなわち球と溶媒との間に空隙が生じたり溶媒が球に侵入したりしないことを意味する。この条件はKinematic条件と呼ばれている。三番目の条件は球表面での滑りの条件である。 γ は球表面と溶媒との摩擦係数、 v_t は速度の接線成分、 σ_t は応力テンソルの接線成分である。(接線成分はこの場合、球座標で表わした時の θ 成分になっている。)式(3.2.7)は、球表面での摩擦による単位時間あたりのエネルギー散逸の式である。 v_t, σ_t をそれぞれ書き下すと次のようになる。

$$v_t = -u \left[\frac{r}{2} \frac{df}{dr} + f(r) \right] \sin \theta \quad (3.2.8)$$

$$\sigma_t = -u\eta^0 \left[\frac{r}{2} \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{df}{dr} \right] \sin \theta \quad (3.2.9)$$

これを使えば、式(3.2.7)は次のように書き換えることが出来る。

$$\gamma \left[\frac{r}{2} \frac{df}{dr} \right]_{r=R} = \eta^0 \left[\frac{r}{2} \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{df}{dr} \right]_{r=R} \quad (3.2.10)$$

$\gamma \rightarrow \infty$ の条件はStick、 $\gamma \rightarrow 0$ の条件はSlipと呼ばれる。つまりStick条件は球の表面で溶媒が止まっていることを表わし、Slip条件は球表面を溶媒が摩擦なく滑ることを表わす。その意味で、 γ はSlipパラメータと呼ばれる。マクロな現象では普通Stick条件を使用するが、水中での気泡の運動などを考える場合にはSlip条件を使用する。イオンの電気伝導度を考える場合のように、溶媒分子のサイズが球と同程度の場合には、Slipの条件の方が現実的であると思われる。二つの境界条件のもとで積分定数を求める。

$$a = 1, b = 3R/2, c = R^3/2 \quad (\text{for Stick}) \quad (3.2.11)$$

$$a = 1, b = R, c = 0 \quad (\text{for Slip}) \quad (3.2.12)$$

式(3.2.1)、(3.2.4)、(3.2.11~12)で表わされる速度場をStokes場、またはStokes流と呼ぶ。これで速度場が得られたので次に圧力場 p を求める。圧力場を求めるにはStokes方程式の発散をとる。

$$\nabla^2 p = 0 \quad (3.2.13)$$

但し、次の非圧縮性の条件を利用した。

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.2.14)$$

圧力は $r \rightarrow \infty$ で一定値 p_0 になる。速度場が分かっているので、Stokes方程式を満たすLaplace方程式の解を求めると

$$p(\vec{r}) = p_0 - b\eta^0 \frac{\vec{u} \cdot \vec{r}}{r^3} + \dots \quad (3.2.15)$$

ここで b は、式(3.2.11~12)で与えられるものと同じである。これから応力テンソルを求め、球に働く力 \vec{F} を計算する。このとき並進の摩擦係数 ξ_τ は次のように定義される。

$$\vec{F} = \xi_\tau \vec{u} \quad (3.2.16)$$

結果はよく知られているように、

$$\xi_\tau = 6\pi\eta^0 R \quad (\text{for Stick}) \quad (3.2.17)$$

$$= 4\pi\eta^0 R \quad (\text{for Slip}) \quad (3.2.18)$$

これは普通Stokesの法則と呼ばれている[29]。

この結果は $f(r)$ を r で展開した時の r^{-1} の係数に $-4\pi\eta^0$ をかけたものになっている。球にかかる力は、Gaussの法則によって、球を囲む閉曲面についての面積分として計算できるが、閉曲面は任意に大きく取ることが出来るので、速度場の r^{-1} に関する最低次の項で摩擦係数が決まる。この関係は、後の章でHubbard-Onsager理論から摩擦係数を計算する際にも利用する。

ロ. 回転摩擦係数

次に、一定の角速度 $\vec{\Omega}$ で回転する剛体球の周りの溶媒の速度場を求め、回転摩擦係数を計算しよう。この場合、系の対称性から考えて圧力勾配はゼロである。つまり、Stokes方程式は次のようになる。

$$\nabla^2 \vec{v} = 0 \quad (3.2.19)$$

速度場は次の形に書ける。

$$\vec{v} = f(r) \vec{\Omega} \times \vec{r} \quad (3.2.20)$$

この形の速度場では、Kinematic条件は自動的に満たされている。式(3.2.20)を(3.2.19)に代入すると、次の方程式が得られる。

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{df}{dr} = 0 \quad (3.2.21)$$

この解は、

$$f(r) = a + \frac{b}{r^3} \quad (3.2.22)$$

a , b は、無限遠で溶媒の速度がゼロになるという条件と球表面でのSlip-Stickの条件から決める。

$$f(\infty) = 0 \quad (3.2.23)$$

$$f(R) = s \quad (3.2.24)$$

ここでは簡単のため、 s というSlipパラメータを用いた。 $s = 1$ の場合がStick条件、 $s = 0$ がSlip条件である。以上の条件から $f(r)$ を求めると、

$$f(r) = s \frac{R^3}{r^3} \quad (3.2.25)$$

これから応力テンソルが分かるので、球にかかるトルク \vec{T} が計算できる。回転摩擦係数 ζ_R の定義は、

$$\vec{T} = \zeta_R \vec{\Omega} \quad (3.2.26)$$

であるから、回転摩擦係数は次のようになる。

$$\zeta_R = 8\pi\eta^0 R^3 S \quad (3.2.27)$$

この関係も、Stokesの法則と呼ばれている。直観的にも明らかなように、Slip条件では球の回転に対して摩擦力は働かない。

ハ. 粘度B係数

粘度のB係数を求める時に使用する速度場は、球がない時つぎのようなものである。

$$\vec{v}_0 = \bar{\alpha} \cdot \vec{r} \quad (3.2.28)$$

$\bar{\alpha}$ は、速度勾配テンソルで、定数テンソルであり対称であるとする。このテンソルの対角和は、溶媒の非圧縮性の条件(3.2.14)からゼロでなければならない。以下の計算を行なうにあたって、 $\bar{\alpha}$ の成分については、一般性を失うことなしに、 $\alpha_{zx} = \alpha_{xz} = \alpha$ で、他の成分はゼロとみなすことが出来る。半径Rの球が原点に置かれたときには、速度場は次の形で与えられるとする。

$$\vec{v} = \frac{1}{3} \nabla \times [f(r) \vec{v}_0 \times \vec{r}] \quad (3.2.29)$$

これをStokes方程式に代入するとf(r)に関する方程式が得られる。

$$\frac{d^4 f}{dr^4} + \frac{12}{r} \frac{d^3 f}{dr^3} + \frac{24}{r^2} \frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{24}{r^3} \frac{df}{dr} = 0 \quad (3.2.30)$$

この方程式の解は、次のように書ける。

$$f(r) = a - \frac{b}{r^3} + \frac{c}{r^5} \quad (3.2.31)$$

定数a, b, cを決定するための条件は、次のとおりである。

$$f(\infty) = 1 \quad (3.2.32)$$

$$f(R) = 0 \quad (3.2.33)$$

$$f'(R) = 0 \quad (\text{for Stick}) \quad (3.2.34)$$

$$4f'(R) + Rf''(R) = 0 \quad (\text{for Slip}) \quad (3.2.35)$$

最初の条件は無限遠での速度が \vec{v}_0 になるという条件であり、次のものはKinematic条件である。次のSlip-Stick条件は、式(3.2.7)と(3.2.29)から導いた。定数はつぎのようになる。

$$a = 1, b = 5R^3/2, c = 3R^5/5 \quad (\text{for Stick}) \quad (3.2.36)$$

$$a = 1, b = R^3, c = 0 \quad (\text{for Slip}) \quad (3.2.37)$$

さて、球のない場合 ($f = 1$) の応力テンソルの z x 成分 σ^0 は

$$\sigma^0 = 2 \eta^0 \alpha \quad (3.2.38)$$

である。球があるときには、これに摂動が加わる。

$$\sigma = \sigma^0 + \overline{\sigma'}, \quad (3.2.39)$$

$$\overline{\sigma'} = \frac{1}{V} \int \sigma' \, dV \quad (3.2.40)$$

σ' は、式 (3.2.31) の r に依存する部分からくる応力である。平均をとる体積を、巨視的な粘度と対応がつけられる程度に大きくとる。体積分を面積分に変えれば、 r^{-1} について最低次の項のみで $\overline{\sigma'}$ が決まることが分かる。この積分を実行したあと、溶液中のすべてのイオンを考慮に入れるために濃度を掛ける。濃度として体積モル濃度 c を使えば、結果はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma^0 + \overline{\sigma'} \cdot \frac{V N c}{1000} \\ &= 2 \eta^0 \alpha \left[1 + \frac{4}{3} \pi b \cdot \frac{N c}{1000} \right] \end{aligned} \quad (3.2.41)$$

これより、B 係数を得ることが出来る。

$$B = \frac{4}{3} \pi b \cdot \frac{N}{1000} \quad (3.2.42)$$

ここで b は、式 (3.2.36~37) で与えられるものである。この式は Einstein によって初めて導かれた [30, 31]。Einstein の理論によって予想される B 係数は、常に正である。

3.3. Stokes-Einstein の関係

Stokes 則を溶液中での分子の輸送現象に応用したのは Einstein [31, 32] である。彼は、拡散係数と摩擦係数とを結び付ける関係を導いた。ここでそれを紹介しておこう [33]。

外力 f の中にある溶液を考える。簡単にために、外力は一定であるとする。溶質の流れの密度 J は外力によるものと拡散によるものとの和である。Pick の第一法則を使えば、

$$J = c \nu f - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.3.1)$$

c は溶質の濃度、 ν は摩擦係数の逆数、 D が拡散係数である。平衡状態では流れはぜ

口である。平衡での濃度を c_0 とすれば、次の関係が得られる。

$$c_0 \nu f = D \frac{\partial c_0}{\partial x} \quad (3.3.2)$$

ところで、平衡での溶質の分布は、外場のポテンシャル ($-fx$) による Boltzmann 分布に従う。

$$c_0 = C \exp \left(\frac{fx}{kT} \right) \quad (3.3.3)$$

C は規格化のための定数である。式 (3.3.2) と (3.3.3) とを組み合わせれば、次の関係が得られる。

$$D = \nu kT \quad (3.3.4)$$

この式は、Einstein の関係と呼ばれている。この式で、摩擦係数が Stokes 則で与えられるとしたものが、Stokes-Einstein の関係である。

$$D = \frac{kT}{y \pi \eta^0 R} \quad (4 \leq y \leq 6) \quad (3.3.5)$$

誘電摩擦理論の話をする前に、この Stokes-Einstein の関係が、分子レベルの現象に対してどの程度適用出来るのかをみておこう。

表 3.3.1 に、25 °C に於る純液体の自己拡散係数の実測値から計算した並進摩擦係数と、Stokes 則とを比較した。分子の半径は、分子が球であると仮定して、van der Waals 体積から見積もった。モデルの単純さにもかかわらず、理論と実験との一致は良好である。

次に、剛体球系の自己拡散係数と粘度についての、Alder ら [34] による計算機実験の結果を、図 3.3.1 に示した。ここでは、自己拡散係数から計算した並進摩擦係数と粘度から計算した Slip 条件に於る Stokes 則との比を、充填率 ϕ の関数としてプロットした。ここでも、系の密度が高くなった場合には、理論と実験とがよい一致を示している。

計算機実験では、分子の速度自己相関関数 $C_v(t)$ から拡散係数を計算する。

$$C_v(t) = \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle \quad (3.3.6)$$

Alder らの結果をみると、この相関関数は連続体モデルから予想される指数関数的な減衰を示していない。また、分子の中心間の最近接距離は分子の直径に等しいから、Stokes 抵抗を計算する際の半径には、分子の直径を用いるほうが自然であるように思われる。これら二つの問題点にもかかわらず、分子の半径から計算した Stokes 抵抗が実験値をよく再現していることは、非常に興味深い。

図3.3.2と図3.3.3は、それぞれ四塩化炭素及びメタノール中での簡単な中性分子の並進摩擦係数の実測値（拡散係数から計算したもの）を、溶質の半径の関数としてプロットしたものである。図中の二本の直線がSlipとStickの場合のStokes則による摩擦係数である。ここでもまた、理論と実験との一致はよい。ただし、溶質が小さくなるに従って、実測の摩擦係数はStokes則から予想されるものよりも小さくなる傾向がある。

溶液の誘電緩和時間を説明するために、Einsteinの関係と回転に対するStokes則を用いた式は、Debyeの関係[35]と呼ばれている。誘電緩和時間 τ_D とは、周波数を ω としたときの系の複素誘電率 $\varepsilon(\omega)$ が、次のDebyeの式で表わされるとしたときの特性時間である。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_D} \quad (3.3.7)$$

ε_0 と ε_{∞} は、それぞれ静的及び高周波数の誘電率である。

誘電緩和時間 τ_D と回転摩擦係数の間のDebyeの関係は次のとおりである。

$$\tau_D = \frac{1}{2D_R} = \frac{\zeta_R}{2kT} \quad (3.3.8)$$

D_R は回転拡散係数である。RamanやNMRによる回転相関時間とは見ている相関関数が異なるので、係数が違っている。

表3.3.2には、25℃に於るいくつかの純液体の誘電緩和時間から計算した回転摩擦係数と、van der Waals体積から見積もった半径と粘度とを用いてStokes則から計算したものとを比較した。アルコール系でずれが見られるが、多くの場合、実験値はStokes則の許容する範囲に入っている。

粘度B係数の場合、溶質と溶媒が同じ程度の大きさの測定はあまり例がない。N-メチルアセトアミド中での例（表3.3.3）でみると、Einsteinの理論から計算された値はすべて正であるが、実験値には正のものも負のものもあり、理論と実験との一致はあまり良くない。

このように、粘度の場合に多少の問題が残るものの、Navier-Stokes方程式に基づく連続体モデルは、溶液中の溶媒分子と同じ程度の大きさの中性分子の輸送係数に対して比較的よい予測を与える。

表3.3.1 各種の純液体の自己拡散係数から計算した並進摩擦係数とStokes則との比較 (25℃、1気圧)

溶 媒	η^0 (cP)	r_w (Å)	$\xi_{T,exp}$ (10^{-9} P cm)	ξ_s (10^{-9} P cm)	
				Stick	Slip
水	0.891	1.50	1.64	2.52	1.68
メタノール	0.555	2.05	1.66	2.14	1.43
アセトン	0.304	2.49	1.03	1.43	0.95
ニトロメタン	0.632	2.30	1.96	2.74	1.82
クロロベンゼン	0.755	2.84	2.29	4.04	2.69
ニトロベンゼン	1.83	2.92	5.71	10.0	6.71
四塩化炭素	0.923	2.73	2.94	4.75	3.17

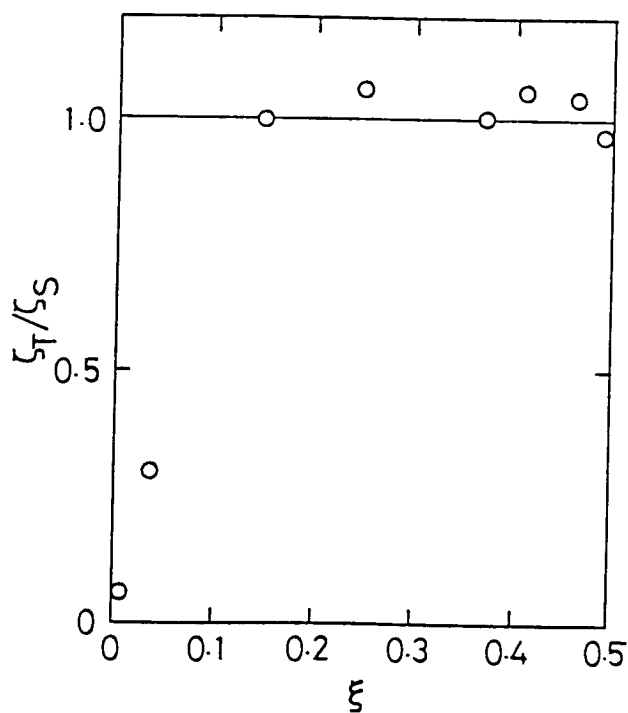


図3.3.1. 剛体球系の自己拡散係数から計算した並進摩擦係数 ξ_T と、粘度と半径から計算したStokes抵抗(Slip)との比。 ξ は充填率。 $\xi = 4\pi R^3 n / 3$ 。 n は数密度。

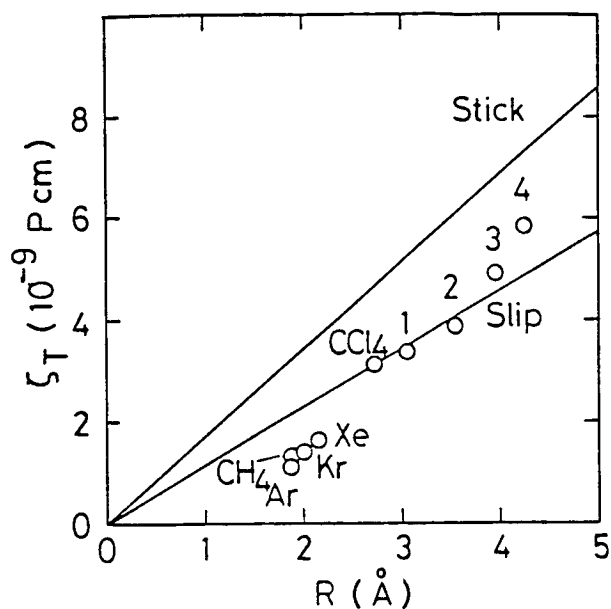


図3.3.2. 四塩化炭素中での中性分子の並進摩擦係数の溶質半径依存性。25℃、1気圧。○は実測値（拡散係数から計算したもの）。実線はStokes則。数字はテトラアルキル・スズを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。半径はvan der Waals半径。

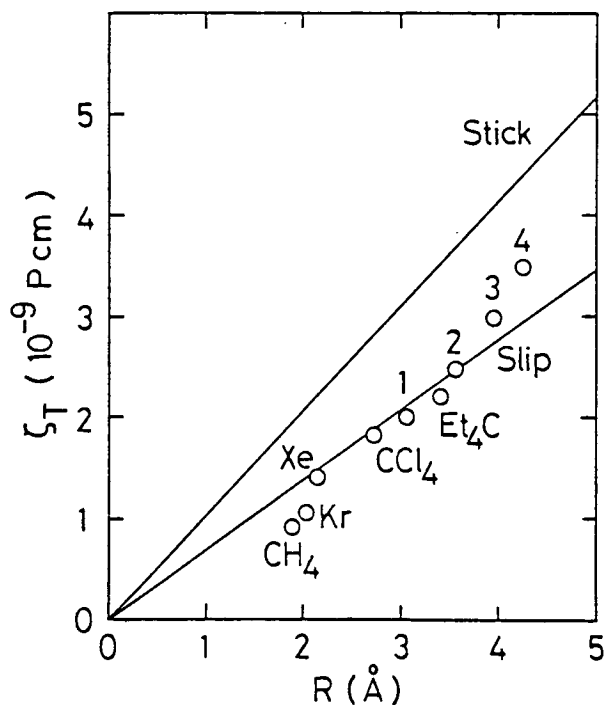


図3.3.3. メタノール中での中性分子の並進摩擦係数の溶質半径依存性。25℃、1気圧。○は実測値。実線はStokes則。数字はテトラアルキル・スズを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。半径はvan der Waals半径。

表3.3.2 各種の純液体の誘電緩和時間から計算した回転摩擦係数とStokes則との比較 (25 °C、1 気圧)

溶 媒	η^0 (cP)	r_w (Å)	$\zeta_{R,exp}$ (10^{-25} P cm ³)	ζ_s (Stick) (10^{-25} P cm ³)
水	0.891	1.50	6.75	8.48
ホルムアミド	3.13	2.16	32.1	79.3
メタノール	0.555	2.05	39.3	12.0
アセトン	0.304	2.49	2.55	11.8
アセトニトリル	0.341	2.24	3.21	9.63

表3.3.3 N-メチルアセトアミド中での中性分子の粘度B係数 (35 °C、1 気圧)

溶 質	r_w (Å)	B (cm ³ mol ⁻¹)	B_E (cm ³ mol ⁻¹)	
			Stick	Slip
CCl ₄	2.73	-0.033	0.13	0.051
n-C ₁₂ H ₂₆	3.72	-0.051	0.32	0.13
Me ₃ EtC	3.00	-0.130	0.17	0.068
Et ₄ C	3.404	-0.096	0.25	0.099
H ₂ O	1.50	0.025	0.021	0.009

3.4. 電解質系に於るStokes-Einsteinの関係

誘電摩擦理論の重要性を理解するためには、溶質分子が中性ではなくイオンである場合に、Navier-Stokes方程式に基づく連続体モデルがどの程度実験を再現するかをみておく必要がある。

Einsteinの関係(3.1.5)と並進に対するStokes則(3.2.17~18)とを結び付けると、電気伝導度についてのStokes-Einsteinの関係を得る。

$$\lambda^{\circ} = \frac{|F e|}{y \pi \eta^{\circ} R} \quad (4 \leq y \leq 6) \quad (3.4.1)$$

この関係から直ちに、ある一つのイオンについて、次のような法則が導かれる。

$$\lambda^{\circ} \eta^{\circ} = \frac{|F e|}{y \pi R} = \text{一定} \quad (3.4.2)$$

この法則は、初めWalden[36]によって実験的に発見された。左辺の量はWalden積と呼ばれている。表3.4.1に、いくつかの代表的な溶媒中での簡単なイオンのWalden積をあげた。この表から分かるように、Walden則は厳密に成り立つ法則ではない。Walden以降の研究では、むしろさまざまな条件のもとでのWalden積の変化が議論されてきた。このように、電解質溶液の電気伝導度に対するStokes-Einsteinの関係は、実験とあまり良い一致を示さない。

伝導度に対するStokes-Einsteinの関係の問題点をもう一つあげておこう。図3.4.1は、メタノール中での簡単なイオンの伝導度の実測値から式(2.1.5)を使って計算した並進摩擦係数を、結晶イオン半径に対してプロットしたものである。二本の直線はStokes則をあらわす。一見して明らかなように、並進摩擦係数のイオン半径依存性は、理論と実験とで定性的にも一致していない。実験値では、イオン半径が増せば一旦摩擦係数が減少し極小をへて増加に転じるのに対して、Stokes則はイオン半径について単調な挙動しか示さない。これは、メタノールに限らず他の溶媒でもみられる一般的な現象である。図3.4.2には、メタノール=水混合溶媒系に於る一価イオンの並進摩擦係数の溶媒組成依存性を示した。実験値にも理論値にも極大があり、一見したところでは、定性的によく一致しているように見えるが、よく見ると、メタノールが増えるに従って、理論と実験とのずれが大きくなっている。同様の現象は、粘度B係数に於てもみられる。図3.4.3は、メタノール中での粘度B係数のイオン半径依存性について、実測された粘度B係数とEinsteinの式(3.2.42)による理論値とを比較したものである。実験値は少々ばらついているが、小さなイオンでの理論と実験とのずれは明

白である。メタノール=水混合溶媒の場合(図3.4.4)には、理論と実験とのずれはさらに明白である。Einstein理論では、B係数は溶媒組成に依存しないが、実験値はメタノールが増えるに従って大きくなっている。

○ この理論と実験とのずれは、イオンの溶媒和を使って説明されてきた。つまり、小さなイオンほど表面電荷密度が大きいために溶媒を強く引き付け、有効な半径が大きくなるという説明である。混合溶媒の場合には、誘電率が小さくなるほど電場が強くなり、強く溶媒和すると考えられている。この考えの上にたって、Stokes-Einsteinの関係(3.4.1)と実測の電気伝導度とから求めたイオン半径をStokes半径という。しかし、この議論は現象の定性的な説明にとどまっており、理論によって説明されるべき量を、電気伝導度そのものからStokes半径に置き換えたにすぎない。また、Stokes-Einsteinの関係が成り立つことを前提としている点で、この議論は物理化学的に意味をなさない。

これらのNavier-Stokes式に基づく理論の問題点を、連続体モデルの範囲内で解決しようとするのが誘電摩擦理論である。勿論、非常に簡単なモデルの上にたつ理論なので、実験値を完全に定量的に説明することは望むべくもないが、電解質の特徴である電荷の効果を取り込むことによって、現象の定性的な説明は十分つけられるものと期待される。誘電摩擦理論の歴史は、1920年のBornの論文[37]にまでさかのぼることができるが、彼の論文は、1960年代以降の理論の発展と直接的な関連が薄いので、ここでは触れないことにしよう。近年に於る誘電摩擦理論の発展の直接のきっかけは、Fuoss[38]によってもたらされた。

Fuossは、比較的大きなイオン(テトラブチルアンモニウム・イオンなど)について、混合溶媒中でのWalden積と静的誘電率との溶媒組成依存性の類似性から、誘電率と伝導度との関係を論じている。そこで彼は、次のように誘電摩擦のモデルを説明した。溶液中にイオンが静止している時には、溶媒の双極子は平均としてイオンに向かって配向しており、そこに力は働かない。イオンが並進している場合には、溶媒の双極子の配向がイオンの運動に瞬間的に追従出来ず、おくれを生じる。この時イオンに働く電氣的な力が誘電摩擦力である。先にも述べたように、このモデルは、Onsagerの伝導度理論のなかの緩和効果とよく似ている。Fuossの議論は定性的なものに止まっているが、かれはStokes則に対する補正として、次のような半経験式を提案した。

$$\xi_T = y \pi \eta^0 (R + \beta / \epsilon_0) \quad (4 \leq y \leq 6) \quad (3.4.3)$$

β は、経験的に決まる係数である。この式をみると、Fuossが有効半径の増大という考え方にとらわれていたことがわかる。誘電摩擦理論に於けるFuossの貢献は、決し

てこの式を提出したことなく、誘電摩擦のモデルを言葉で正確に描き、その後の理論的研究に直接の動機を与えたことである。

表3.4.1 代表的な溶媒中での一価カチオンのWalden積 (25℃、1気圧)

	水	MeOH	EtOH	AC	AN	FA	NMF
η^0 (cP)	0.890	0.551	1.087	0.303	0.341	3.31	1.65
Na ⁺	0.447	0.249	0.221	0.235	0.262	0.334	0.356
K ⁺	0.665	0.289	0.257	0.239	0.285	0.422	0.365
Cs ⁺	0.688	0.355	0.288	0.253	0.298	0.459	0.406
Et ₄ N ⁺	0.287	0.334	0.318	0.271	0.289	0.365	0.432
Bu ₄ N ⁺	0.172	0.215	0.214	0.201	0.209	0.226	0.170

AC : アセトン、 AN : アセトニトリル、 A : ホルムアミド
 NMF : N-メチルホルムアミド

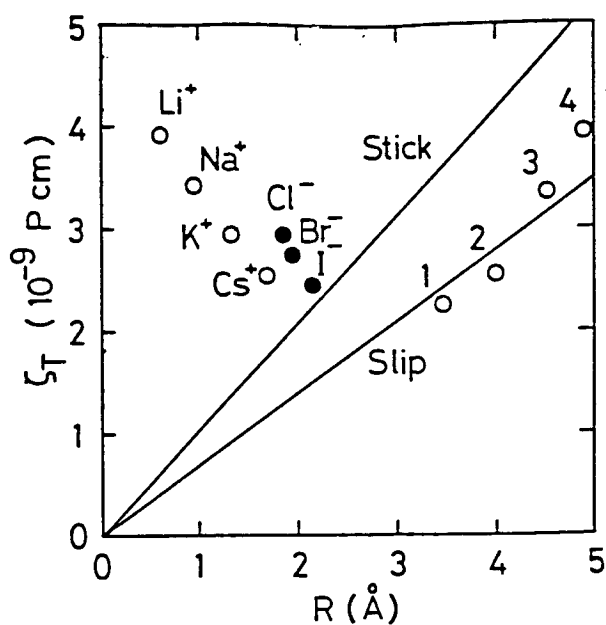


図3.4.1. メタノール中での一価イオンの並進摩擦係数のイオン半径依存性。25℃、1気圧。○、●は実測値（極限モル電気伝導度から計算したもの）。実線はStokes則。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。半径は結晶イオン半径。

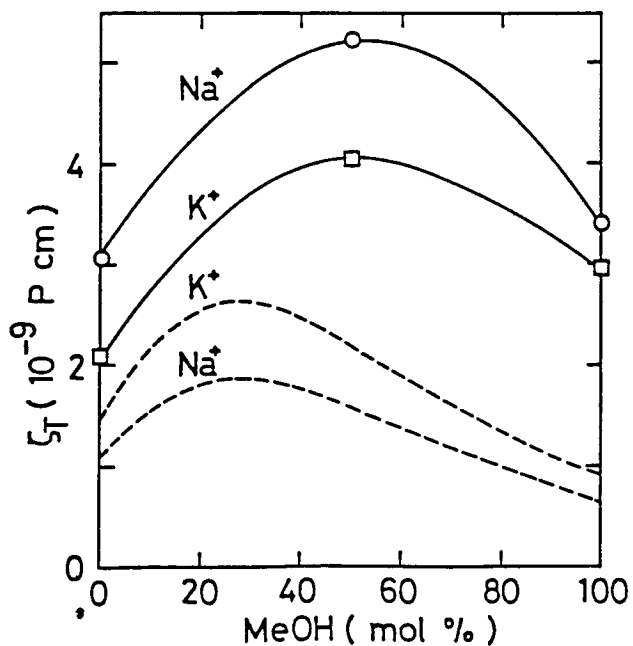


図3.4.2. メタノール=水混合溶媒中でのNa⁺イオンとK⁺イオンとの並進摩擦係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。実線は実測値。破線はStokes則(Slip)。

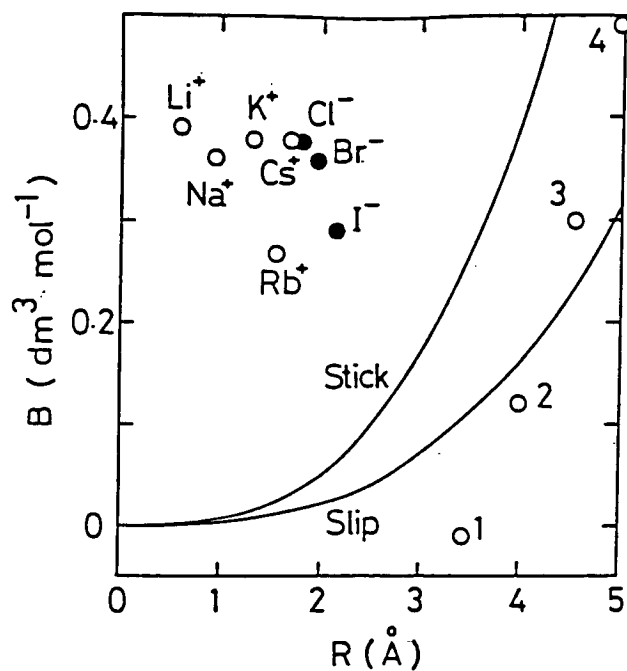


図3.4.3. メタノール中での一価イオンの粘度B係数イオン半径依存性。25℃、1気圧。○、●は実測値。実線はEinstein理論。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。

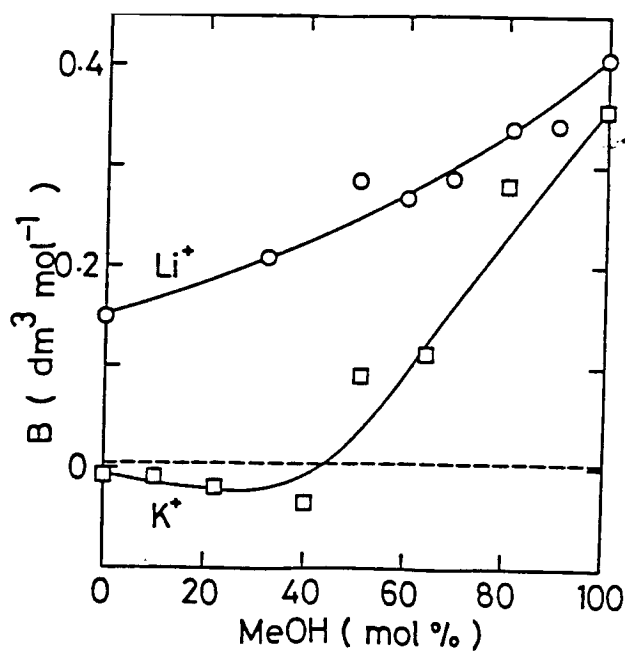


図3.4.4. メタノール=水混合溶媒中でのLi⁺イオンとK⁺イオンとの粘度B係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。実線は実測値。破線はEinstein理論(Slip)。

3.5. 初期の誘電摩擦理論 (Boyd-Zwanzig理論)

Fuossの指摘に刺激を受けて、電気伝導度に対して最初に誘電摩擦の理論を作り上げたのはBoyd [39]である。そして、それを追いかけるようにZwanzigの理論 [40]が出た。この二人の理論は、互いに違う方法から同じ結論を導き出している。二人の方法に共通していることは、流体力学的な効果（溶媒の流れによって生み出される効果）を無視して、純粹に電磁気学的あるいは誘電体論的に問題を解いている点である。しかし、それによって却って誘電摩擦のイメージを明確に捕まえることが出来る。この理論の中で大事な役割を果たしているのは、後に述べるHubbard-Onsager理論 [5, 6]に於てPolarization Deficiencyと呼ばれている量と基本的には同じ量であり、また理論と実験との比較で用いる残余摩擦係数の概念が述べられているのは注目に値する。

Zwanzigの計算の方針を説明すると次のようである。まず、電場の周波数 ω に依存する誘電率 $\varepsilon(\omega)$ を持つ連続体を考える。そして、その連続体の中を一定速度で運動する電荷を持った球（イオン）によって作り出される分極 P を計算する。誘電緩和には有限の時間がかかるので、動いているイオンの周りに作られる分極は、止まっているイオンのまわりの分極とは異なったものになる。（この、分極の平衡からのずれがPolarization Deficiencyである。）次に誘電体の分極がイオンに及ぼす電場（反作用場）及びそれによる力を計算すれば、イオンに働く誘電摩擦力が分かる。その表式で速度にかかる係数が誘電摩擦による並進摩擦係数である。全体の摩擦係数はこの誘電摩擦の摩擦係数に粘性摩擦の摩擦係数（Stokes則）を足したものとして表わされる。

具体的に理論の中味を見ていく代わりに、Onsagerの伝導度理論の例に倣ってオーダー・エスティメーションをしておこう。まず、イオンは中心に電荷 e を持つ半径 R の分極しない剛体球であるとする。溶媒の複素誘電率 $\varepsilon(\omega)$ はDebyeの式で表わされるとする。イオンの速度を u としたとき、誘電緩和時間 τ_D の間にイオンが動く距離 δ は、

$$\delta = u \tau_D \quad (3.5.1)$$

この δ とイオン半径 R との比 Q が、系の非対称性を特徴づける。

$$Q = \frac{u \tau_D}{R} \quad (3.5.2)$$

誘電体中での電氣的な応力のオーダーは、 $ED/4\pi$ で決まる。 E は電場、 D は電気変位である。 D と E との関係は、

$$D = E + 4\pi P \quad (3.5.3)$$

Pは電気分極である。いま興味があるのは、誘電緩和による系の非対称性のみなので、Dのなかの配向分極 P_D （分極の中から ϵ_∞ の寄与を除いたもの）だけを問題にする。

$$P_D = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} E \quad (3.5.4)$$

Eに誘電率 ϵ_0 のCoulomb場を用い、イオンにかかる力をイオン表面での応力 σ を使って近似する。

$$\sigma = \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{4\pi\epsilon_0^2 R^4} \quad (3.5.5)$$

これは単位面積あたりの力なので、表面積をかけてイオンにかかる力 f を求める。

$$f = \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0^2 R^2} \quad (3.5.6)$$

これにQをかけたものが、誘電摩擦による力 Δf である。

$$\Delta f = \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{\epsilon_0^2 R^3} u \quad (3.5.7)$$

よって誘電摩擦による並進摩擦係数 $\Delta \zeta$ は

$$\Delta \zeta \sim \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{\epsilon_0^2 R^3} \quad (3.5.8)$$

これから分かるように、誘電摩擦による摩擦係数は常に正である。正確な計算の結果は、これとはファクターが違う。それを使えば、全体の並進摩擦係数 ζ_T は次のようになる。

$$\zeta_T = \gamma \pi \eta_0 R + \frac{2 e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{3 \epsilon_0^2 R^3} \quad (3.5.9)$$

この式によって、図3.4.1にみられるような、並進摩擦係数のイオン半径に対する極小の存在を説明することが出来る。これは定性的には大きな進歩であった。しかし、定量的な面でいえば、この式は小さなイオンの摩擦係数を桁違いに大きく見積もってしまう。

このように、Boyd-Zwanzigの理論では、有効半径の増大という見地を離れて、初めて摩擦係数そのものの増大を問題にした。並進摩擦係数のStokes則からのずれは、残余摩擦係数と呼ばれており、Nakaharaら[41]によって導入されたが、その考え方の萌芽はこのBoyd-Zwanzigの理論にあったといえよう。

Zwanzigは、イオンの並進についてのほかに、溶液中で回転する双極子についても、誘電摩擦による摩擦係数を計算した[42]。後者の計算は、後にNeeとZwanzigによる誘

電緩和の理論[43]へと発展してゆく。しかしながら、回転する球形イオンに対しては、Boyd-Zwanzigのモデルでは誘電摩擦は働かない。

イオンの周りの溶媒の変形（粘度の問題）については、Boyd-Zwanzigのモデルで誘電摩擦が働くと考えられる。だが、並進についてのZwanzigの計算は静止流体中を運動するイオンを取り扱っており、そのままの形式で問題を粘度B係数に移行させることは出来ない。結局、粘度に対する誘電摩擦理論は、理論の中に溶媒の速度場の効果を取り入れられるまでは導かれることがなかった。しかし、そのオーダー・エスティメーションは簡単なので、ここで行なっておこう。

Jones-Dole式のA係数を算出した時と同じ速度場を考える。誘電緩和時間 τ_D の間にイオンと接していた溶媒が動く距離 δ は

$$\delta = \alpha R \tau_D \quad (3.5.10)$$

よって、系の非対称性を表わす比Qは

$$Q = \alpha \tau_D \quad (3.5.11)$$

誘電摩擦による力 Δf は

$$\Delta f = \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{4 \pi \epsilon_0^2 R^2} \alpha \quad (3.5.12)$$

以前と同様に、濃度を掛け、特性長さRで割れば、誘電摩擦による応力 $\Delta \sigma$ が出る。

$$\Delta \sigma = \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{4 \pi \epsilon_0^2 R^3} \cdot \frac{N}{1000} \cdot c \alpha \quad (3.5.13)$$

誘電摩擦によるB係数の増分 ΔB は

$$\Delta B \sim \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{4 \pi \eta^0 \epsilon_0^2 R^3} \cdot \frac{N}{1000} \quad (3.5.14)$$

これにEinsteinの理論によるB係数を加えれば、全体のB係数が出る。

Boyd-Zwanzigの誘電摩擦のモデルは、van der ZwanとHynes[44]によって電荷移動反応に対する溶媒効果の計算にも応用されている。

3.6. 溶媒の速度場の取り込み (Zwanzig, Clarkの理論)

Boyd-Zwanzig理論は、先にも述べたように、定性的には大きな成功を収めたが、定量的にはあまり成功とはいえなかった。この理論は、摩擦係数のStokes則からのずれ（残余摩擦係数）を過大に評価する傾向があり、実験との不一致は、イオンが小さくなるほど甚しくなる。それは、Boyd-Zwanzigのモデルでは溶媒の速度場が無視されて

いるからである。イオンを止めて考えた時、Boyd-Zwanzigのモデルは、溶媒の速度を位置によらず一定とみなしている。しかし、実際にはイオンの電荷を取り去った場合でさえ、Stokes則の所で見たように溶媒の速度は位置に依存する。具体的にいえば、イオン近傍では遠い所に比べて速度が遅い。すると当然周りの分極のずれは今まで考えていたよりも小さく、誘電摩擦力も小さい筈である。そこで、イオンの電荷が溶媒の流れに影響を与えないという近似のもとに、流れの影響を分極に取り込むことが考えられた。それがZwanzigの理論[45]である。以下にその計算を示すが、先にいってしまえば、結果は式(3.5.8)と大きな変化はない。ただ、流れの影響を取り込む事によって、誘電摩擦理論にもとづいた電解質溶液の粘度のB係数の理論的計算[46]を可能にした点で、Zwanzig理論の改良は画期的な進歩であった。

では具体的な中味に入ろう。電場が時間に依存する時、電気変位 \vec{D} と電場 \vec{E} との関係は、その応答を表わす減衰関数 $K(t)$ をつかえば次のように書ける。

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t K(t-s) \vec{E}(\vec{r}, s) ds \quad (3.6.1)$$

$K(t)$ は複素誘電率と次のような関係にある。

$$\varepsilon(\omega) = \int_0^{\infty} K(t) \exp(i\omega t) dt \quad (3.6.2)$$

いま、電場中にある誘電体(溶媒)に定常的な流れがあるとしよう。すると電場も定常的になり直接時間には依存しなくなるが、式(3.6.1)が局所的な方程式ではなくなるので、 $\vec{E}(\vec{r})$ は $\vec{r}(s)$ をとおして時間に依存するようになる。 $\vec{r}(s)$ とは、時刻 t に \vec{r} にいるべき流体要素が時刻 s にいる位置である。 $\vec{E}(\vec{r}(s))$ を時間について展開し、流体の速度 $\vec{v}(\vec{r})$ について一次の項までとることにする。

$$\vec{E}(\vec{r}(s)) = \vec{E}(\vec{r}) - (t-s) \vec{v}(\vec{r}) \cdot \nabla \vec{E}_0(\vec{r}) \quad (3.6.3)$$

ここで \vec{E}_0 は $\vec{v}=0$ の時の電場である。この式を(3.6.1)に代入し、Debyeの式(3.3.7)で複素誘電率が与えられるとすれば次の式を得る。

$$\vec{D}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}) - (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \tau_D \vec{v}(\vec{r}) \cdot \nabla \vec{E}_0(\vec{r}) \quad (3.6.4)$$

\vec{E}_0 にクーロン場を使うと、電気ポテンシャル ϕ について次の関係が得られる。

$$\nabla^2 \phi = \gamma \nabla \cdot (\vec{v}(\vec{r}) \cdot \nabla \nabla r^{-1}) \quad (3.6.5)$$

$$\gamma = e(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \tau_D / \varepsilon_0^2 \quad (3.6.6)$$

この式で、溶媒の速度場にStokes場を用いて、イオンの内と外とのポテンシャルを計算する。イオン内部については、式(3.6.5)の右辺はゼロである。イオンの表面では、通常の電磁気学的な境界条件を用いる。イオン内部でのポテンシャルから、イオンの

電荷によるCoulombポテンシャル (e/r) を差し引けば、イオンに対する反作用場のポテンシャルになる。それによってイオンにかかる力が誘電摩擦力である。計算を行なうと、誘電摩擦による並進摩擦係数 (残余摩擦係数) $\Delta \xi$ は次のようになる。

$$\Delta \xi = S \frac{e^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{R^3 \epsilon_0 (2 \epsilon_0 + 1)} \quad (3.6.7)$$

$$S = 3/8 \quad (\text{for Stick})$$

$$3/4 \quad (\text{for Slip})$$

先にも書いたように、この結果は(3.5.8)と大きな変化はない。StickとSlipとでは違う結果をあたえるが、これは周りの速度場の違いによる。Stickに比べてSlipは、イオン近傍で溶媒が速く動くため、Polarization Deficiencyが大きくなり、残余摩擦係数が大きくなる。これは次に述べるHubbard-Onsager理論の場合でも同様である。

Zwanzigの理論を粘度B係数の計算に応用したのはClark[46]である。Clarkの理論では、まづ式(3.6.5~6)とEinsteinの速度場とからイオン内外の電気ポテンシャルを計算し、イオンにかかる電氣的応力を見積もる。その応力を大きな体積について平均するのだが、この場合、イオン外部での全応力が、イオン内部のものと釣合っていることを利用する。イオン内部の電氣的応力の z x 成分 $\sigma_{E, zx}$ は、次の式で計算出来る。

$$\sigma_{E, zx} = \frac{E_z E_x}{4 \pi} \quad (3.6.8)$$

誘電摩擦によるB係数の増分は、最終的に次のようになる。

$$\Delta B = S \frac{e^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_D}{\eta^0 \epsilon_0 (3 \epsilon_0 + 2) R} \quad (3.6.9)$$

$$S = 5/12 \quad (\text{for Stick})$$

$$2/3 \quad (\text{for slip})$$

球形イオンの回転に対する誘電摩擦係数は、このモデルを使っても出てこない。

ここで、ZwanzigとClarkの理論が、実際に実験値とどの程度の一致を示すのかをみておこう。図3.6.1はメタノール中の電気伝導度の実測値から計算した並進摩擦係数のイオン半径依存性を、Zwanzig理論によるものと比較したものである。これを見て明らかのように、小さなイオンの摩擦係数の理論値は、実験値に比べて桁違いに大きい。図3.6.2にはメタノール=水系における並進摩擦係数の溶媒組成依存性を示した。これをみれば、溶媒の誘電率が小さくなるほど理論による過大評価が大きくなる事が分かる。図3.6.3~4には、粘度B係数について、いまの二つの場合をプロットした。程度の違いはあるが、粘度の場合にも伝導度と同様のことがいえる。

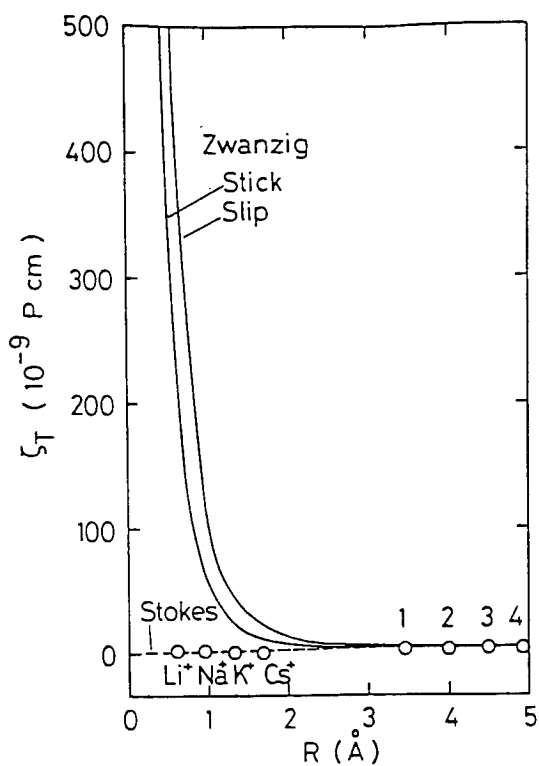


図3.6.1. メタノール中での一価イオンの並進摩擦係数のイオン半径依存性。25℃、1気圧。○、は実測値。実線はZwanzig理論。破線はStokes則。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアシル基の炭素数で表わしている。

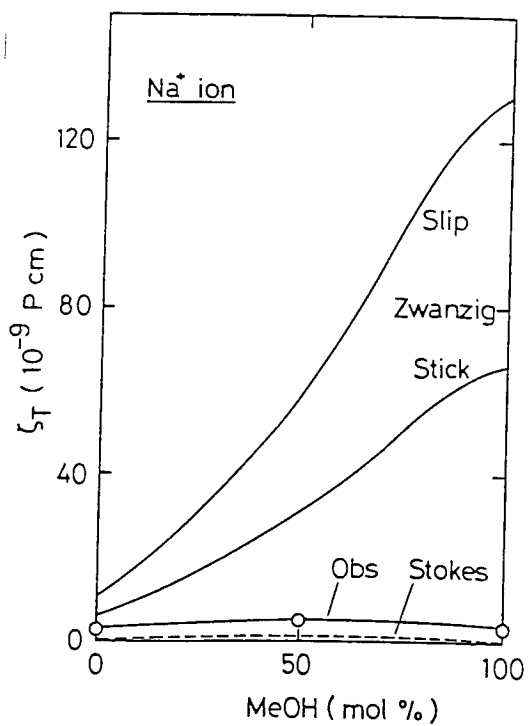


図3.6.2. メタノール=水混合溶媒中でのNa⁺イオンの並進摩擦係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。○は実測値。実線はZwanzig理論。破線はStokes則。

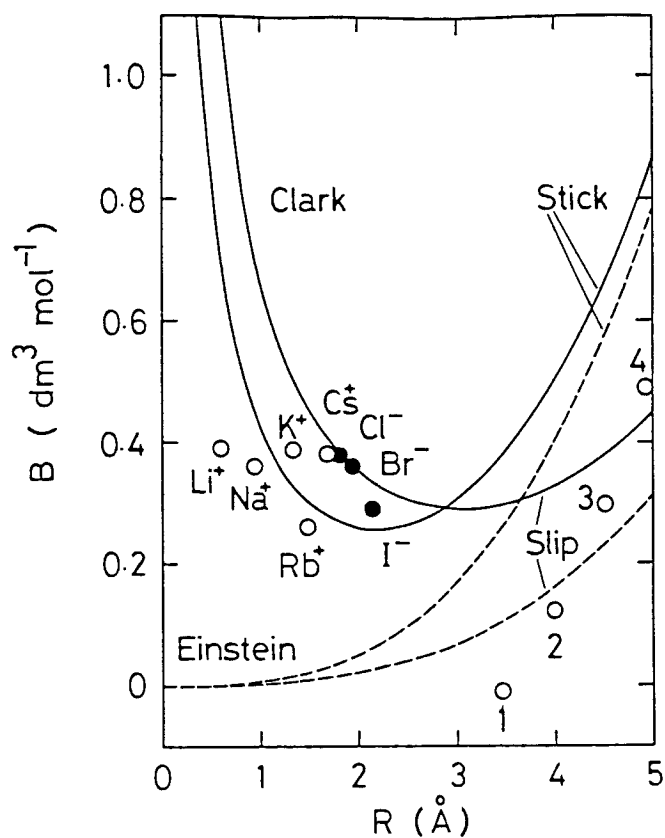


図3.6.3. メタノール中での一価イオンの粘度B係数のイオン半径依存性。25 °C、1 気圧。○、●は実測値。実線はClark理論。破線はEinstein理論。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアシル基の炭素数で表わしている。

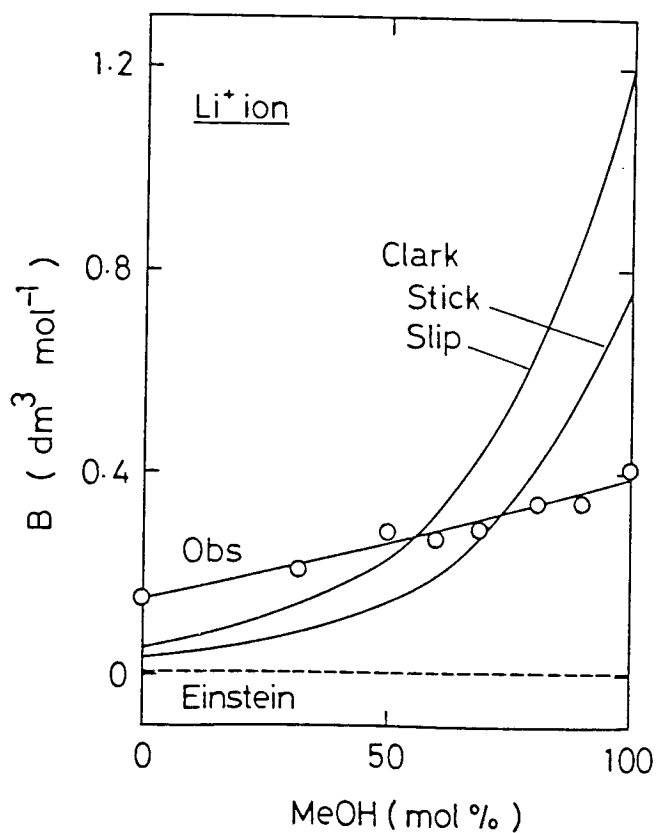


図3.6.4. メタノール=水混合溶媒中でのLi⁺イオンの粘度B係数の溶媒組成依存性。25 °C、1 気圧。○は実測値。実線はClark理論。破線はEinstein理論。

3.7 Hubbard-Onsager方程式

Zwanzigの理論は、Boyd-Zwanzigの理論に比べれば、溶媒の速度場の効果が取り入れられた分だけ、確かに残余摩擦係数が小さく見積もられている。しかし、それでも過大評価が改善されなかったということは、溶媒の取り込み方にまだ問題があるものと考えられる。イオンの周囲の溶媒は、イオンが作り出す非常に強い電場の中にあるために、イオンに強く引き付けられる。そのため、イオンの周囲の速度場は、Stokes場よりもさらにゆっくりしたものになる筈である。従ってPolarization Deficiencyが小さくなり、誘電摩擦力も小さくなる。速度場が変化するので、粘性摩擦力ももはやStokes則で表わすことは出来なくなる。溶媒の運動方程式にイオンの電場の効果を取り込むことが出来れば、その方程式を解くことによって、この効果を定量的に議論することが出来る。イオンの電気伝導度を計算するために、この方程式を初めて導いたのがHubbardとOnsager [5, 6] である。このモデルは、連続体モデルの範囲内で動的な溶媒和を考慮したといえるだろう。

電場中に於る誘電流体の運動方程式を導くためには、Navier-Stokes方程式を導く時に考えた粘性摩擦による応力のほかに、電気的な応力を加える。電気的な応力は、Maxwellの応力テンソル $\bar{\sigma}_E$ である。

$$\sigma_{E,ij} = (D_i E_j + E_i D_j - \vec{E} \cdot \vec{D} \delta_{ij}) / 8\pi \quad (3.7.1)$$

Maxwell応力テンソルのこの形は、 \vec{E} と \vec{D} とを結び付ける誘電率が異方性を持っている時の一般的な形であるが、誘電流体が流れている場合、誘電緩和の影響で誘電率は等方的ではなくなるのでこの形のものをを用いた。(溶液化学に於ては、Maxwellの応力テンソルはあまりなじみがないので、付録1でその導出をしておく。) これを使ってNavier-Stokes式を拡張すると

$$\rho \left\{ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right\} = \nabla \cdot \bar{\sigma}_H + \nabla \cdot \bar{\sigma}_E \quad (3.7.2)$$

ゆっくりした運動のみを取り扱うことにして、Stokes近似を用いる。

$$0 = \nabla \cdot \bar{\sigma}_H + \nabla \cdot \bar{\sigma}_E \quad (3.7.3)$$

この式の右辺第一項はNavier-Stokes式の場合と同じである。第二項は \vec{E} 、 \vec{D} を使って表わさなければならない。

$$\begin{aligned} 8\pi \nabla \cdot \bar{\sigma}_E &= (\vec{D} \cdot \nabla) \vec{E} + (\vec{E} \cdot \nabla) \vec{D} + \vec{E} (\nabla \cdot \vec{D}) + \vec{D} (\nabla \cdot \vec{E}) \\ &\quad - \nabla (\vec{E} \cdot \vec{D}) \end{aligned} \quad (3.7.4)$$

ここで次のような量を定義する。

$$\vec{P}^* = \chi_D \vec{E} - \vec{P}_D \quad (3.7.5)$$

$$\chi_D = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \quad (3.7.6)$$

この \vec{P}^* がPolarization Deficiencyである。 χ_D は、分極の配向部分に対する分極率、 \vec{P}_D は分極の配向部分である。

ここで、Polarization Deficiencyを正確に説明しておこう。分極 \vec{P} の中には、電場の時間的な変動に瞬間的に付いてゆく部分と、少し遅れて付いてゆく部分とがある。先の部分は電子分極と呼ばれ、分子内での電子の変位におもに関係している。後の部分は配向分極と呼ばれ、分子が全体として向きを変えることに由来する。分子の配向は、電子の変位に比べて非常に長い時間がかかる。複素誘電率を表わすDebyeの式(3.7.7)でいえば、 ϵ_∞ の部分が電子分極を表わし、分数の部分が配向分極を表わす。それを静的な分極率に焼き直せば、配向分極の分極率は式(3.7.6)のようになる。すると式(3.7.4)で $\chi_D \vec{E}$ は、電場に変動がない時の配向分極を表わす。 \vec{P}_D は実際の配向分極だが、平衡では $\chi_D \vec{E}$ になる。 \vec{P}^* は誘電緩和の原動力である。そして、誘電摩擦理論に於ても \vec{P}^* が中心的な役割をはたす。イオンに対する誘電摩擦を考える時には、電場の変動は溶媒の流れによって引き起こされることは、Zwanzig理論のところで見たとおりである。溶媒に定常的な流れがある時には、電場等は時間に依存しないが、定常的に \vec{P}^* が作り出される。これによって誘電摩擦が生じる。

ここで、式(3.7.4)を \vec{E} と \vec{P}^* で表わすことにする。次のようなMaxwellの関係に注意する。

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \vec{E} + 4\pi \vec{P} \\ &= \epsilon_\infty \vec{E} + 4\pi \vec{P}_D \\ &= \epsilon_0 \vec{E} - 4\pi \vec{P}^* \end{aligned} \quad (3.7.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (3.7.8)$$

$$\nabla \times \vec{E} = 0 \quad (3.7.9)$$

すると、Maxwellテンソルの発散は次のようになる。

$$\begin{aligned} 8\pi \nabla \cdot \vec{\sigma}_E &= 2\epsilon_0 (\vec{E} \cdot \nabla) \vec{E} \\ &\quad - 4\pi [(\vec{P}^* \cdot \nabla) \vec{E} + (\vec{E} \cdot \nabla) \vec{P}^*] \\ &\quad + (\epsilon_0 \vec{E} - 4\pi \vec{P}^*) (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla (\vec{D} \cdot \vec{E}) \end{aligned} \quad (3.7.10)$$

ここで、速度 \vec{v} の二乗が含まれる項は、速度が十分遅いとして無視する。この近似は、Stokes近似に対応している。この近似を行なうために、 \vec{E} を二つの部分に分ける。

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}^* \quad (3.7.11)$$

\vec{E}_0 は、溶媒の流れがない時の電場で、 \vec{E}^* は溶媒の流れによる摂動を表わす。 \vec{E}^* は速度に対して一次の項までをとることにする。この分け方からみると、 \vec{P}^* の定義は次のような意味を持つ。

$$\vec{P}_0 = \vec{P} - \vec{P}^* \quad (3.7.12)$$

\vec{P}_0 は、溶媒の流れがない時の配向分極、 \vec{P}^* 溶媒の流れによる摂動を表わす。 \vec{P}^* はやはり速度に対して一次の項までをとる。さらに次の関係に注意する。

$$2 (\vec{E} \cdot \nabla) \vec{E} = \nabla (E^2) \quad (3.7.13)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = (4\pi / \epsilon_0) \nabla \cdot \vec{P}^* \quad (3.7.14)$$

すると

$$8\pi \nabla \cdot \vec{\sigma}_E = -4\pi [(\vec{P}^* \cdot \nabla) \vec{E}_0 + (\vec{E}_0 \cdot \nabla) \vec{P}^* - \vec{E}_0 (\nabla \cdot \vec{P}^*)] + \nabla (\text{scalar}) \quad (3.7.15)$$

スカラーの部分は分極圧力と呼ばれる量で電氣的な圧力を表わすが、Navier-Stokes式の圧力の中に含めて考えればよいので、ここで正確な形を書き下す必要はない。最終的には、

$$\nabla \cdot \vec{\sigma}_E = [\vec{E}_0 \times (\nabla \times \vec{P}^*) + \vec{E}_0 (\nabla \cdot \vec{P}^*)] / 2 + \nabla (\text{scalar}) \quad (3.7.16)$$

これを式(3.7.3)に代入する。流体力学的応力テンソルの発散は、既にNavier-Stokes式の導出の際に利用した。

$$\eta^0 \nabla^2 \vec{v} = \nabla p - (1/2) [\vec{E}_0 \times (\nabla \times \vec{P}^*) + \vec{E}_0 (\nabla \cdot \vec{P}^*)] \quad (3.7.17)$$

これがHubbard-Onsager方程式であり、電場中に於る誘電流体のゆっくりした運動に対する運動方程式である。圧力の中には、先ほどの分極圧力も含まれている。もし、 \vec{P}^* を \vec{v} を使って表現することが出来れば、式(3.7.17)を解いて速度場を求めることが出来る。

\vec{P}^* を \vec{v} を使って表現するには、まず \vec{P}_0 の時間変化を \vec{v} を使って表現する。流体内である量 x の時間変化を表わすのは、実質微分である。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) x \quad (3.7.18)$$

ここで、 x を \vec{P}_0 と置けばよい訳だが、そのままでは流体全体が剛体的に回転したときにも \vec{P}_0 に時間変化があることになる。そこで、剛体的な回転に対して、時間変化を持たないようにするために、次のような式を利用する。

$$\frac{\partial \vec{P}_0}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_0 + \frac{1}{2} \vec{P}_0 \times (\nabla \times \vec{v})$$

誘電緩和がDebye型の緩和（指数関数的減衰）の場合、 \vec{P}_0 の時間変化は緩和時間と次の関係にある。

$$\frac{\vec{P}^*}{\tau_D} = \frac{\partial \vec{P}_0}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_0 + \frac{1}{2} \vec{P}_0 \times (\nabla \times \vec{v}) \quad (3.7.19)$$

この式を線形化するために、周波数 ω の周期電場を仮定し、ふたたび速度に対して二次の項を無視する。

$$\frac{\vec{P}^*}{\tau_D} = i\omega \vec{P}_0 + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_0 + \frac{1}{2} \vec{P}_0 \times (\nabla \times \vec{v}) \quad (3.7.20)$$

この式の回転と発散をとれば、式(3.7.7)の $\nabla \times \vec{P}^*$ と $\nabla \cdot \vec{P}^*$ が分かる。但しMaxwellの関係(3.7.7~9)を考慮に入れると、

$$\nabla \times \vec{P}^* = \nabla \times \vec{P}_0 \quad (3.7.21)$$

$$\nabla \cdot \vec{P}^* = - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \nabla \cdot \vec{P}_0 \quad (3.7.22)$$

これらから $\nabla \times \vec{P}^*$ と $\nabla \cdot \vec{P}^*$ とを書き下すことが出来る。

$$\nabla \times \vec{P}^* = \frac{\tau_D}{1 + i\omega\tau_D} \nabla \times [(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_0 + \frac{1}{2} \vec{P}_0 \times (\nabla \times \vec{v})] \quad (3.7.23)$$

$$\nabla \cdot \vec{P}^* = \frac{\tau_D}{1 + i\omega\tau_L} \nabla \cdot [(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_0 + \frac{1}{2} \vec{P}_0 \times (\nabla \times \vec{v})] \quad (3.7.24)$$

$$\tau_L = (\epsilon_\infty / \epsilon_0) \tau_D \quad (3.7.25)$$

この τ_L は、縦緩和時間と呼ばれている。普通の誘電緩和時間が、電場の変化に対する電気変位の応答を特徴づける時間であるのに対して、縦緩和時間は、電気変位の変化に対する電場の応答を特徴づけている。

式(3.7.17)、(3.7.23~24)を組み合わせれば、 \vec{v} についての方程式が得られる。次の章では、この方程式を解いて各種の摩擦係数を求める。Hubbard-Onsagerの方程式を使えば、球形イオンの回転に対する摩擦係数も、完全なSlip条件でない限り計算することが出来る。それは、この方程式が溶媒中の電氣的な反作用場を計算しているのではなく、電場の効果による溶媒の速度場の変化を計算しているからである。このことから、Hubbard-Onsager方程式の重要性が分かる。

Hubbard-Onsager方程式に基づく誘電摩擦理論は、現在における連続体モデルの到達点である。その後、電気的な境界条件[47]や、誘電飽和の効果の取り込み[48]など、Hubbard-Onsager理論を改善する試みがなされたが、定性的にも定量的にもあまり大きな変化はなく、むしろ問題を複雑化したのみに止まっている。Zwanzigより以前の理論では、基礎方程式の一つとして、常にNavier-Stokes方程式を用いていた。しかし、そのような理論では、電解質溶液の特徴であるイオンの電荷の効果が十分には取り扱えなかったことは、すでに述べてきたとおりである。Hubbard-Onsager方程式によって、初めて電解質溶液の特徴を表現した基礎方程式が出現した。これは、中性分子に於るStokes-Einsteinの関係の出現にも対比されるべき重大な進歩である。

4. Hubbard-Onsager方程式による摩擦係数の計算

4.1. 並進摩擦係数

この章では、Hubbard-Onsager方程式を実際に解いて、球形イオンに対する各種の摩擦係数を計算する。以下の計算では、Boyd-Zwanzig理論の時と同様の、次のようなモデルを用いる。イオンは、半径 R の分極しない剛体球で、その中心に点電荷 e をもつ。溶媒は、均一な非圧縮性の連続体で、粘度 η^0 とDebyeの式(3.3.7)で表わされる複素誘電率 $\varepsilon(\omega)$ とをもつ。溶媒の流れがないときの電場はCoulomb場である。

それでは、まづ一様流のなかで静止したイオンの周りの速度場を求めよう。この計算は、Hubbard[6]によって行なわれた。Hubbard-Onsager方程式を解く手順は、さきにStokes則を導いた時と同様である。速度場の関数形は、式(3.2.1)で与えられる。この式と、式(3.7.17)、(3.7.23~24)とを組み合わせ、 \vec{E}_0 にCoulomb場を入れれば、 $f(r)$ に対する次のような方程式が得られる。

$$\begin{aligned} (r^7 + \alpha r^3) \frac{d^4 f}{dr^4} + 8r^5 \frac{d^3 f}{dr^3} + [8r^5 - (12\alpha + 2\beta r)] \frac{d^2 f}{dr^2} \\ + [-8r^4 + (24\alpha + 4\beta)] \frac{df}{dr} = 0 \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

$$\alpha = \frac{e^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{16\pi\eta^0\varepsilon_0^2} \left(\frac{\tau_0}{1 + i\omega\tau_0} \right) \quad (4.1.2)$$

$$\beta = \alpha \left(\frac{1 + i\omega\tau_0}{1 + i\omega\tau_L} \right) \quad (4.1.3)$$

この方程式の解はHubbardによって求められている。そこからは、Stokes則の時と同じ境界条件を使って速度場を決定できる。(その計算は煩雑なので、付録2に譲る。) 電気伝導度の測定は、普通、非常に遅い交流電場で行なわれるので、ここでは $\omega \rightarrow 0$ の極限にのみ興味がある。この場合、イオンから十分遠い所での速度場は、Stokes場と同じ形に表わすことが出来る。

$$f(r) = 1 - S_1 \frac{R_{HO}}{r} + S_2 \frac{R_{HO}^3}{r^3} \quad (4.1.4)$$

$$R_{HO}^4 = \frac{e^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\tau_0}{16\pi\eta^0\varepsilon_0^2} \quad (4.1.5)$$

R_{HO} は、Hubbard-Onsager半径と呼ばれる長さのディメンジョンを持ったパラメータ

で、粘性摩擦と誘電摩擦のカップリングを特徴づける。この式から分かるように、流体力学的応力テンソルは、 r^{-2} で減衰していくのに対して、電氣的応力テンソルは、 ED のオーダーなので、 r^{-4} で減衰していく。よって、イオンにかかる全部の力を計算する際に、イオンを囲む閉曲面を十分大きくとれば、電気応力テンソルの寄与が無視できて、流体力学的応力テンソルのみから計算出来ることになる。つまり、並進摩擦係数は、式(4.3.4)の S_1 を決めれば分かることになる。結果は次の形に書ける。

$$\begin{aligned}\zeta_T &= 4\pi\eta^0 S_1 R_{H0} \\ &= x\eta^0 R_{H0}\end{aligned}\tag{4.1.6}$$

x は、イオン表面でのSlipパラメータと、 R/R_{H0} のみで決まる。

図4.1.1に、計算された無次元の並進摩擦係数 x を R/R_{H0} の関数としてプロットした。この図で注目すべき点は、Zwanzigより以前の誘電摩擦理論では、摩擦係数はイオン半径がゼロの極限で発散していたのに対して、Hubbard-Onsager方程式による摩擦係数は有限の値を持っていることである。さらに、摩擦係数のイオン半径に対する依存性をみると、Stickの場合とSlipの場合とで定性的に違った結果を与えている。つまり、Slipの場合には極小を持つが、Stickの場合には単調増加である。Stokes則による摩擦係数は単調増加であり、一方、誘電摩擦による摩擦係数は単調減少と考えられるから、Stokes則の傾きの違いによって二つの効果の拮抗が見え隠れしているものと思われる。Zwanzig以前の理論では、誘電摩擦の効果を大きく見積もり過ぎていたので、このような効果はおおい隠されていた。

電気伝導度に対するHubbard-Onsager理論のテストは未だ十分には行なわれていないが、その原因の一つに、理論の使いにくさがあげられる。現状では x の値は表にして与えられているだけで、実際のイオンについて計算しようとする、内挿を行なわなければならない。それでは大変不便な上に表の数値が不正確であったため、正確な内挿は行なえなかった。そこで、本研究ではこれらの不便を克服するために、 x の値を適当な多項式にあてはめた。用いた多項式は次の形である。

$$x = \frac{yR}{R_{H0}} + \sum a_j \left(\frac{R_{H0}}{R} \right)^j\tag{4.1.7}$$

これは、残余摩擦係数を R_{H0}/R で展開した形になっている。係数は次のとおりである。

$$\begin{aligned}y &= 6\pi, \quad a_1 = -2.2145, \quad a_2 = 6.9579, \\ &\quad a_3 = -2.7296, \quad a_4 = 0.33777 \quad (\text{for Stick}) \\ y &= 4\pi, \quad a_1 = -2.7866, \quad a_2 = 8.6216,\end{aligned}$$

$$a_3 = -3.3425, a_4 = 0.39550 \quad (\text{for Slip})$$

この係数は、 R/R_{HO} が0.3～300の範囲で300点を選んで計算した正確な x の値をもとに、最小自乗法で求めたものである。Slipの場合には $R/R_{HO} > 0.3$ の範囲、Stickの場合には $R/R_{HO} > 0.35$ の範囲で、 x の値を1.2%以内の誤差で再現できる。このイオン半径の範囲は、水の場合、リチウム・イオンより大きいイオンをカバーする。これより小さい R/R_{HO} に対してはSlip条件のみについて次の係数をえた。

$$\gamma = 4\pi, a_0 = 15.610, a_{-1} = -11.303, \\ a_{-2} = -12.056, a_{-3} = 14.081, a_{-4} = -3.2824$$

この係数は、 R/R_{HO} が0～2の範囲で200点を選んで計算した正確な x の値をもとに、最小自乗法で求めたものである。 $R/R_{HO} < 1.9$ の範囲で x の値を1%以内で再現する。

Hubbard-Onsager方程式から計算した速度場が、Stokes流と実際にどれくらい違うのかを見るために、水中のリチウム・イオンの周りの速度場を、二つの場合で比べてみよう。図4.1.2は、イオンの中心をとおり流れに垂直な面上での溶媒の速度を表わしたものであり、無限遠点での速度が同じになるように描いてある。予想されたとおり、Hubbard-Onsagerの速度場は、Stokes流に比べて非常に遅い。特にSlip条件の場合でみれば、Hubbard-Onsagerの速度場は、イオン表面での摩擦がないにもかかわらず、イオンの近傍でほとんど止まっている。このように、溶媒の流れに対するイオンの電荷の影響は、決して無視することは出来ない。

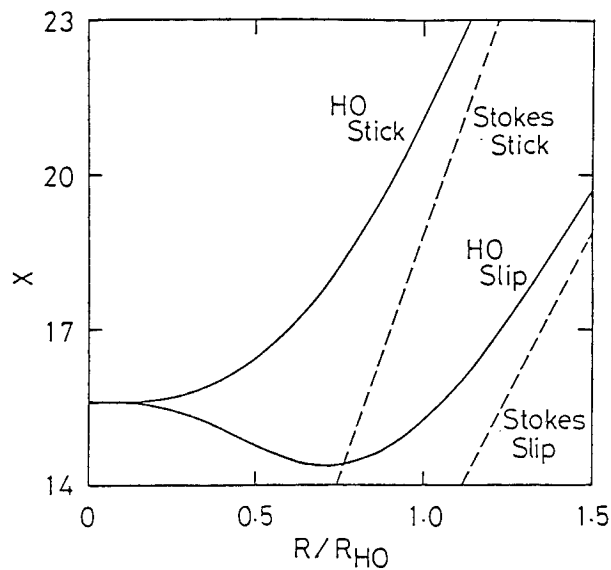


図4.1.1. Hubbard-Onsager理論による、無次元の並進摩擦係数。破線はStokes則。

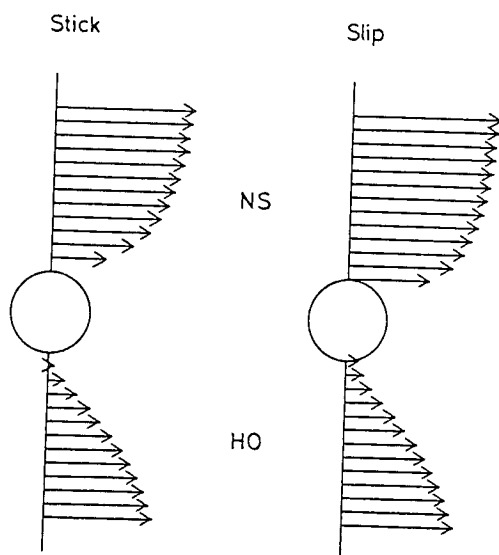


図4.1.2. 一様流の中に置かれた球形イオンの周りの速度場。イオンの中心を含む断面を溶媒が通過するときの速度。25℃、1気圧における水中の Li^+ イオンの場合。NSはStokes方程式から計算したもの。HOはHubbard-Onsager方程式から計算したもの。

4.2. 回転摩擦係数

Hubbard-Onsager方程式によるイオンの回転摩擦係数の計算は、Felderhof[49]によって行なわれた。この場合も、イオンの周りの溶媒の速度場を求める手順は、回転に対するStokes則の場合と同じである。速度場の関数形は式(3.2.20)で与えられる。この式と、式(3.7.17)、(3.7.23~24)を組み合わせ、 \vec{E}_0 にCoulomb場を入れる。 $\omega = 0$ とすれば、 $f(r)$ に対する次のような方程式が得られる。境界条件は式(3.2.23~24)である。

$$\left(1 + \frac{R_{HO}^4}{r^4}\right) \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{df}{dr} = 0 \quad (4.2.1)$$

この方程式の解は次のようなものである。

$$f(r) = 3A(q_0) \int_r^\infty \frac{dy}{y^4 + R_{HO}^4} \quad (4.2.2)$$

$$q_0 = R_{HO}/R \quad (4.2.3)$$

$$A(q_0) = \frac{sR^3}{1 - sJ(q_0)} \quad (4.2.4)$$

$$J(q_0) = 1 - 3 \int_1^\infty \frac{dy}{y^4 + q_0^4} \quad (4.2.5)$$

回転摩擦係数は次のようになる。

$$\zeta_R = 8\pi\eta^0 A(q_0) \quad (4.2.6)$$

図4.2.1には、並進の場合と同じように、次の形で表わした $s = 1$ (Stick) の場合の無次元の摩擦係数 x を R/R_{HO} に対してプロットした。

$$\zeta_R = x\eta^0 R_{HO}^3 \quad (4.2.7)$$

回転の摩擦係数は、イオン半径に対して単調に変化する。この場合も、Stokes則の場合と同じように、完全なSlip条件では摩擦係数はゼロである。

図4.2.2には、水中のリチウム・イオンについてHubbard-Onsager方程式から計算された速度場を、Stokes則の場合と比較した。誘電摩擦を考慮した場合、溶媒がイオンに強く引き付けられて回転していることがみてとれる。

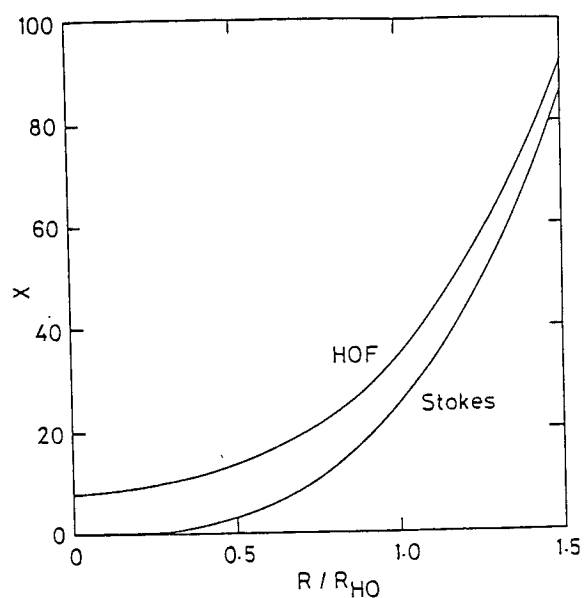


図4.2.1. Hubbard-Onsager-Felderhof理論による、無次元の回転摩擦係数。

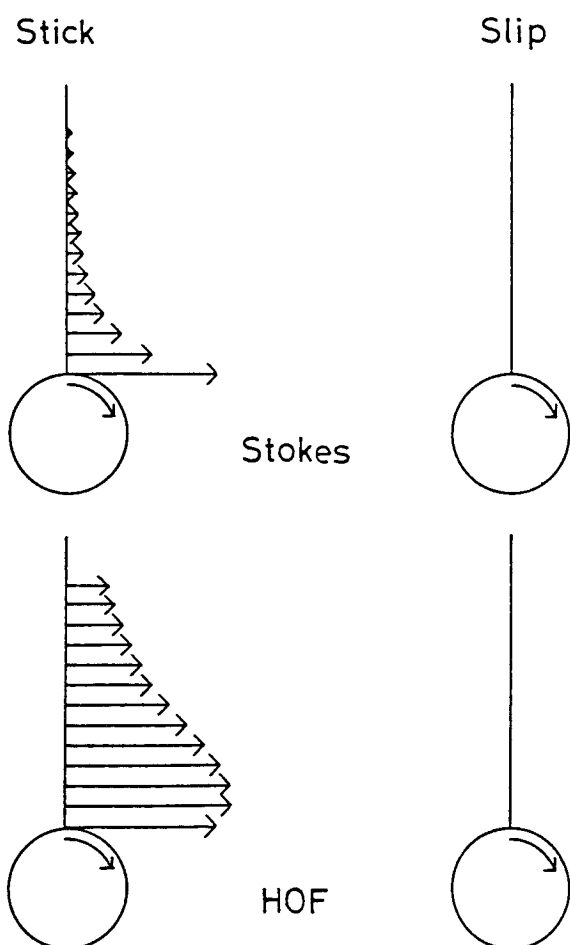


図4.2.2. 一定速度で回転する球形イオンの周りの溶媒の速度場。イオンの中心を含み回転軸に垂直な面上での速度。25℃、1気圧における水中の Li^+ イオンの場合。StokesはStokes方程式から計算したもの。HOFはHubbard-Onsager方程式から計算したもの。

4.3. 粘度B係数

粘度B係数の計算も、手順はEinsteinの理論のときと同じである。以下の計算は、本研究に於て初めてなされた。式(3.2.29)と式(3.7.17)、(3.7.23~24)を組み合わせ、 \vec{E}_0 にCoulomb場を入れる。 $\omega = 0$ とすれば、 $f(r)$ に対する次のような方程式が得られる。

$$(p^8 + p^4) \frac{d^4 f}{dp^4} + (12p^7 + 4p^3) \frac{d^3 f}{dp^3} + (24p^6 - 22p^2) \frac{d^2 f}{dp^2} - 24p^5 \frac{df}{dp} + 108f(p) = 0 \quad (4.3.1)$$

$$p = r/R_{HO} \quad (4.3.2)$$

境界条件は、式(3.2.32~35)で与えられる。この方程式を次のような方法で数値的に解き、粘度B係数を求める。

まず、イオンから十分に離れた位置 p_{IN} より遠い位置での速度場は、Einsteinの理論のものと同じ形であるとする。

$$f(p) = 1 - \frac{S_1}{p^3} + \frac{S_2}{p^5} \quad (4.3.3)$$

この形の速度場の流体力学的応力テンソルは、 r^{-3} で減衰するので、電氣的応力テンソルの減衰よりも速い。よって、この仮定は妥当なものである。 p_{IN} より内側の位置では、 $f(p)$ は四つの一次独立な関数 f_i の一次結合で表わされるとする。

$$f(p) = \sum C_i f_i \quad (4.3.4)$$

p_{IN} で、 f_i のゼロ次から三次までの微係数に適当な初期値を与えて、Runge-Kutta法によって微分方程式を数値的に解く。四つの一次独立な初期値ベクトルを与えれば、それから得られた四つの特殊解 f_i は一次独立である。境界条件から決めるべき定数は、 S_i 二つ、 C_i 四つの合計六つである。式(3.2.32)は、自動的に満たされている。よって、境界条件は、式(3.2.33~35)と位置 p_{IN} に於るゼロ次から三次までの微係数の連続性である。六つの定数が分かれば、Einsteinの理論の場合と同じように、粘度B係数は次の関係から計算できる。

$$\begin{aligned} B &= \frac{4}{3} \pi R_{HO}^3 S_1 \cdot \frac{N}{1000} \\ &= x R_{HO}^3 \cdot \frac{N}{1000} \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

このような摩擦係数の計算方法は、電気伝導度の理論に誘電飽和の効果を取り入れる際に、Stilesら[48]によって初めて用いられた。

図4.3.1には、式(4.3.5)で定義された無次元のB係数 x を R/R_{HO} に対してプロットした。並進摩擦係数の場合と同じく、B係数の場合にも、イオン半径がゼロの極限で有限の値をとっている。ただし、有限のイオン半径に対しては、Slip条件の時に見られる極小が非常に浅い。

並進摩擦係数の場合と同様に、ここでも、理論値を再現するための式を出しておこう。用いる関数形は、次のものである。

$$x = y \frac{R^3}{R_{HO}^3} + \exp \left[2.631 + \sum a_j \left(\frac{R}{R_{HO}} \right)^j \right] \quad (4.3.6)$$

係数は次のとおりである。

$$\begin{aligned} y = 10\pi/3, \quad a_1 &= -7.206 \times 10^{-3}, \quad a_2 = -0.5227, \\ a_3 &= 0.1615, \quad a_4 = -0.01736 \quad (\text{for Stick}) \\ y = 4\pi/3, \quad a_1 &= 0.07468, \quad a_2 = -0.5910, \\ a_3 &= 0.1819, \quad a_4 = -0.01745 \quad (\text{for Slip}) \end{aligned}$$

この係数は、 $0.1 < R/R_{HO} < 5.0$ の範囲で50点を選んで計算した値から最小自乗法で求めた。この式は、Stickの場合 $R/R_{HO} \geq 0.7$ 、Slipの場合には $R/R_{HO} \geq 0.1$ 、の範囲で正確な計算の結果を4%以内で再現する。

以上のように、Hubbard-Onsager方程式から、球形イオンに対する各種の摩擦係数を導くことが出来た。次の章では、これらの摩擦係数が、実験値をどの程度再現しているのかをみていく。

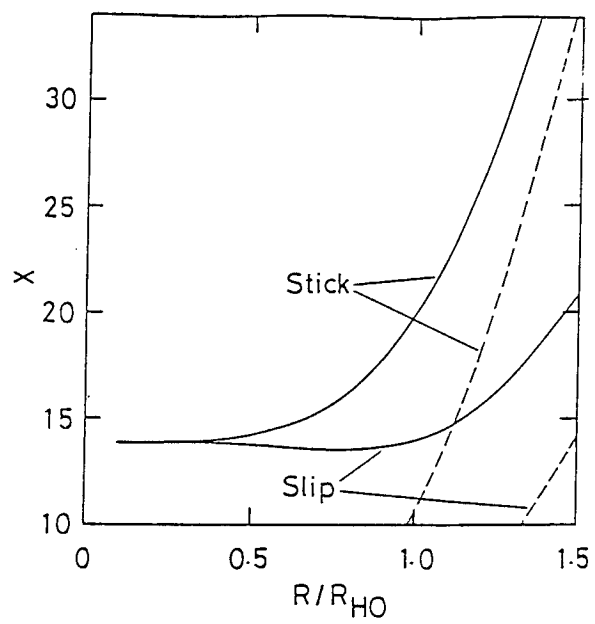


図4.3.1. Hubbard-Onsager方程式
を用いて計算した、無次元の粘度 B
係数。

5. Hubbard-Onsager方程式に基づく誘電摩擦理論のテスト

この章では、先の章でHubbard-Onsager方程式から導いた摩擦係数が、溶媒分子とあまり大きさの変わらないイオンについての実験値をどの程度再現するのかをみていく。理論のテストには、簡単な球形イオンについて、現在ある限りの出来るだけ多くの実験条件でのデータを利用する。現在までにこの理論のテストを行なった例としては、電気伝導度について、さまざまな溶媒中でイオン半径依存性を調べたEvansら[50]のものと、同じく電気伝導度について、水中でのアルカリ金属イオンの挙動を、過冷却領域や重水中を含む種々の条件のもとで調べたNakaharaら[41, 51-55]のものがある。前者は、Walden積を使ったテストであるが、理論の妥当性と限界についての十分な評価がなされているとはいえない。後者は、残余摩擦係数を使ったテストであり、理論の妥当性と限界とが注意深く議論されている。しかし、彼らのテストは、水素結合による構造的性が常に問題になる水溶液系に限られており、理論に対して一般的な評価を下すには適さない。電気伝導度以外の二つの性質については、今までに誘電摩擦理論がテストされた例はない。よって、ここで行なうテストは、Hubbard-Onsagerの誘電摩擦理論に対する初めての、そして広範囲で系統的なテストである。

理論のテストを行なう際には、摩擦係数の計算に任意性が含まれないという連続体モデルの利点を尊重する意味から、アジャスタブル・パラメータの導入は一切行なわない。溶媒の性質は、実測されたものか、あるいは実測値がない場合には、実験的に妥当な方法によって内外挿されたものを用いる。ミクロな誘電率、ミクロな粘度などの定義不明な量は持ち込まない。イオンの半径には、結晶イオン半径か、または分子模型から予測されたものを用いる。連続体モデルという非常に粗いモデルに対して、このように厳しい制約を課してテストを行なうので、理論と実験とが完全に定量的に一致することは望むべくもない。しかし、もしも理論が妥当なものであるならば、実験条件のさまざまな変化に対して、定性的には正しい摩擦係数の変化が预言される筈である。

5.1. 電気伝導度

電気伝導度について理論のテストに用いるイオンは、アルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオン、テトラアルキルアンモニウム・イオンという代表的な一価の球形イオンである。理論値を計算する際の、イオン表面での境界条件にはslip条件を用いる。

完全に球形ではないテトラアルキルアンモニウム・イオンに対しては、この条件はあまり妥当でないかもしれないが、単原子イオンに対しては自然な選択である。

電気伝導度を議論する際には、古くからWalden積 $\eta^0 \lambda^0$ が用いられてきた[36]。これは、Stokes-Einsteinの関係に基づいて、伝導度の中の粘度に依存する部分を補正して、なくしてしまおうという目的である。しかし、先にもみたように、伝導度に対してはStokes-Einsteinの関係は成立しないので、粘度を掛けただけで粘度の効果が補正できるかどうかは、甚だ疑問である。同じ連続体モデルであるHubbard-Onsager理論の結果では、 $\eta^0 \lambda^0$ は表面的には粘度に依存しないが、Hubbard-Onsager半径をとおして、なお幾分粘度に依存している。まして実測の伝導度ともなれば、どのような因子に支配されているかはさだかではなく、粘度を掛けることによってさらに問題を複雑化するおそれもある。よって、ここではWalden積は用いない。

ここでWalden積に代わって理論のテストに用いる量は、先にも述べた残余摩擦係数 $\Delta \zeta$ である。実験値に対しては、それは次のように定義される。

$$\Delta \zeta = \frac{|F e|}{\lambda^0} - 4 \pi \eta^0 R \quad (5.1.1)$$

理論値に対しては次のようになる。

$$\Delta \zeta = \eta^0 (x R_{HO} - 4 \pi R) \quad (5.1.2)$$

残余摩擦係数は、全体の摩擦係数からStokes則のSlip条件の摩擦係数を差し引いたものである。Hubbard-Onsager方程式は、イオンの電荷がゼロになった場合には、線形化されたNavier-Stokes方程式に一致するので、残余摩擦係数は誘電摩擦による摩擦係数の増分を表わしている。ただし、上のようにStokes則のSlip条件を使って定義した場合には、残余摩擦係数はイオンの表面が完全にSlipではない効果をも含む。実験値についても、液体中での中性分子の拡散係数が、Stokes-Einsteinの関係である程度近似できることからみて、参照系としてStokes則のSlip条件を選び、そこからのずれを議論することには十分意味がある。

イ. イオン半径依存性

では最初に、各種の溶媒中に於る残余摩擦係数のイオン半径依存性を見てみよう。図4.1.1をみて分かるように、Hubbard-Onsager理論から予想される残余摩擦係数は常に正で、イオン半径がゼロの極限で有限の値を持ち、イオン半径が大きくなるに従って単調に減少してゆく。残余摩擦係数の大きさは、イオン半径だけではなく、粘度と

Hubbard-Onsager半径に依存するから、溶媒によって違った値が予想される。

具体的な中身に入る。代表的な非プロトン性溶媒であるアセトンおよびアセトニトリル中での残余摩擦係数の結晶イオン半径依存性を、図5.1.1に示した。全体に理論値は残余摩擦係数を過小に評価しているが、そのずれは大きなものではなく、実験値のオーダーを再現している。そして、アルカリ金属イオンとハロゲン化物イオンとについてみれば、実験値もイオン半径の増大に伴って残余摩擦係数が減少しており、理論と定性的に一致している。つまり、Hubbard-Onsager理論は、Zwanzig理論に比べて、はるかによく実験と一致する。これは、溶媒の速度場に対するイオンの電荷の効果が如何に重要であるかを物語っている。ただ、実験値においてはアニオンとカチオンとが明らかに一本の曲線にのらないが、これはHubbard-Onsager理論から説明することは出来ない。しかし、溶媒の分子としての性格を全く無視した連続体モデルで、これだけの実験との一致が見られるということは、理論が成功をおさめているとってさしつかえない。テトラアルキルアンモニウム・イオンについては、実験値のイオン半径依存性に反転がみられ、理論の予測とくいちがっている。この違いは、イオン表面での境界条件がSlipからStickに移り変わっていくためにおこるのか、あるいは連続体モデルの破綻を表わしているのか、どちらであるかは、この図のみからでは判断出来ない。

図5.1.2では、三種のアルコール中での一価イオンの残余摩擦係数のイオン半径依存性を示した。全体的な傾向は先の図と同様で、アルカリ金属イオンとハロゲン化物イオンとについては理論と実験とが定性的に一致するが、テトラアルキルアンモニウム・イオンについては問題がある。この図からはさらに、残余摩擦係数の溶媒依存性がHubbard-Onsager理論によって驚くほど見事に再現できていることがわかる。一方、先の図で見られなかった問題点として、実験値における負の残余摩擦係数の存在があげられる。負の残余摩擦係数は誘電摩擦理論からは全く予想されないが、図3.3.2～3をみて分かるように、非常に小さな中性分子の拡散についても見られる現象である。

図5.1.3に示した水の場合では、実験値に存在する負の残余摩擦係数がさらに明らかに現われる。この図では、ハロゲン化物イオンとテトラメチルアンモニウム・イオンとが負の残余摩擦係数を持つが、さらに温度を下げると、セシウム・イオンも負の残余摩擦係数を持つようになることが既に知られている[51]。この負の残余摩擦係数を説明できないことは、誘電摩擦理論の大きな欠点であると思われる。残余摩擦係数は、全体の摩擦係数からStokes則の摩擦係数を差し引くことによって、いわば人工的に作り出された量であるから、その正負は議論する価値のない問題であるという考え方も

有りうるが、ここではそれはとらない。何故なら、メタノールや水でみるかぎり、負の残余摩擦係数を持つような中間サイズのイオンの多くは、後で示すように負の粘度B係数を持っている。負のB係数の意味するところは、電解質を加えることによって溶液の粘度が下がるという非常に現実的な問題である。そして、図4.3.1でみたように、誘電摩擦理論は負のB係数を説明することは出来ない。残余摩擦係数と粘度B係数とを関係付けてみる限り、負の残余摩擦係数は理論のもつ大きな欠点に関係しているとみるほかはない。ところで、負の残余摩擦係数に関しては、水素結合による水溶液の構造化に関連して、二つの説明がなされている。一つは、中間サイズのイオンは電荷の効果があまり大きくないので近傍に水分子を強く引き付けることがなく、かえって周りの水の構造化を破壊するというものである[56, 57]。この説明には定量性が全くなく、満足できるものとはいえない。もう一つの説明は、中間サイズのイオンは水の構造が作っている空孔の中にあり、その空孔をするするとすり抜けていくことによって、非常に小さな摩擦で並進していくという「空孔くぐり抜け」機構の存在を想定するものである[51]。この説明もまた定量的ではなく、さらに粘度B係数との関連が不明のままに残されている。負の残余摩擦係数は、水素結合系で粘性は高いが充填率が水よりはるかに大きくて空孔の存在が考えにくいグリセロールでも見られることからみて[58]、さらに一般的な説明が望まれる。

図5.1.3ではまた、テトラアルキルアンモニウム・イオンでの残余摩擦係数の反転がより明確に現われる。疎水基の周囲の水は、バルクの水に比べてより構造化しているといわれており、水溶液中でのテトラアルキルアンモニウム・イオンの挙動は、この「疎水性」とからめて議論されるのが常である[57]。しかし、残余摩擦係数のイオン半径依存性を見る限り、テトラアルキルアンモニウム・イオンの「異常性」は、程度の差こそあれ非プロトン性の溶媒でも見られることからみて、より一般的な説明が必要であると思われる。

図5.1.4は、誘電率の高い溶媒として、ホルムアミドとN-メチルアセトアミドの例を示した。これらの溶媒では、水で見られたような理論の問題点が、さらに拡大されている。

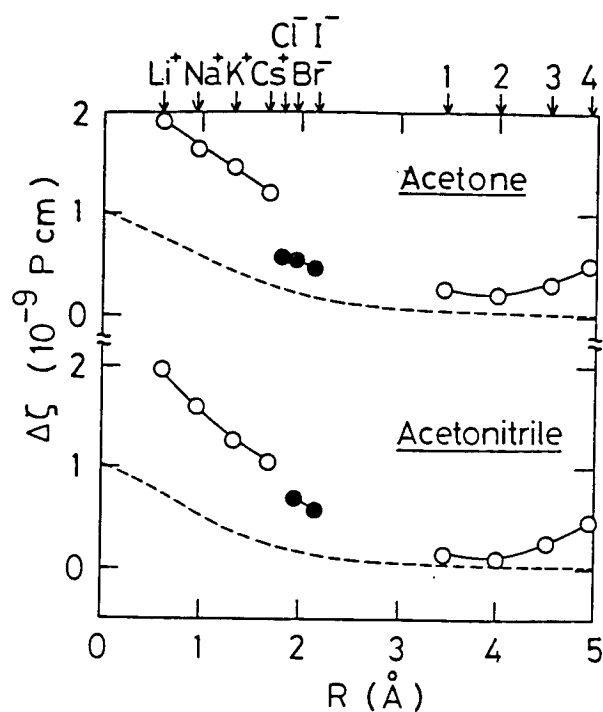


図5.1.1. アセトン、アセトニトリル中での一価イオンの残余摩擦係数のイオン半径依存性。25℃、1気圧。実線は実測値。破線はH O理論 (Slip)。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。

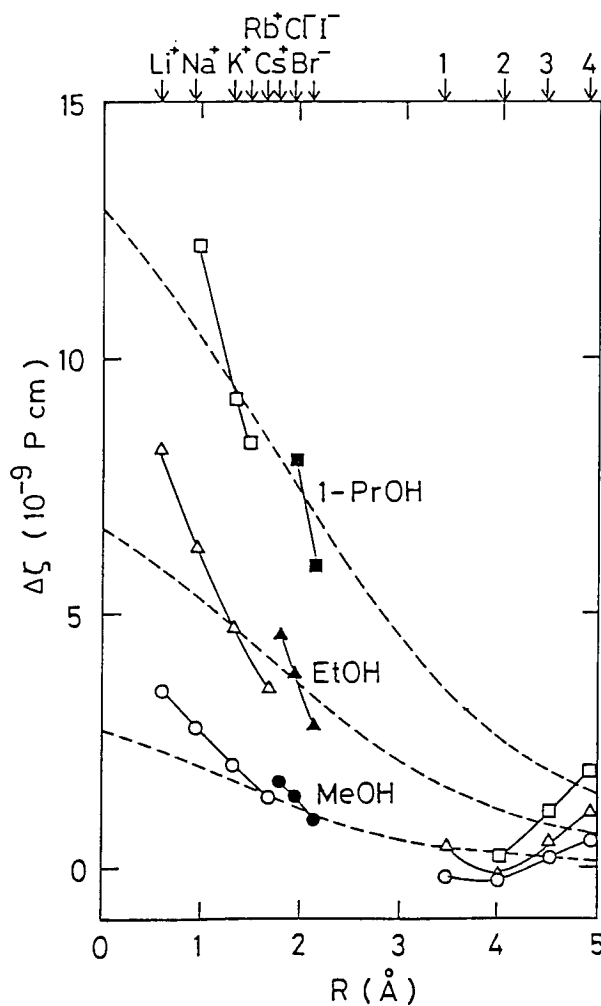


図5.1.2. メタノール、エタノール、1-プロパノール中での一価イオンの残余摩擦係数のイオン半径依存性。25℃、1気圧。実線は実測値。破線はH O理論 (Slip)。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。

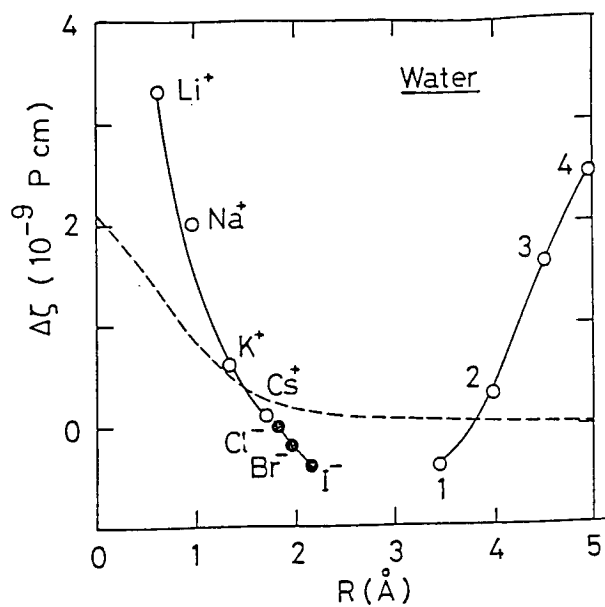


図5.1.3. 水中での一価イオンの残余摩擦係数のイオン半径依存性。
25°C、1気圧。実線は実測値。破線はH-O理論(Slip)。数字はテトラアルキルアンモニウムイオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。

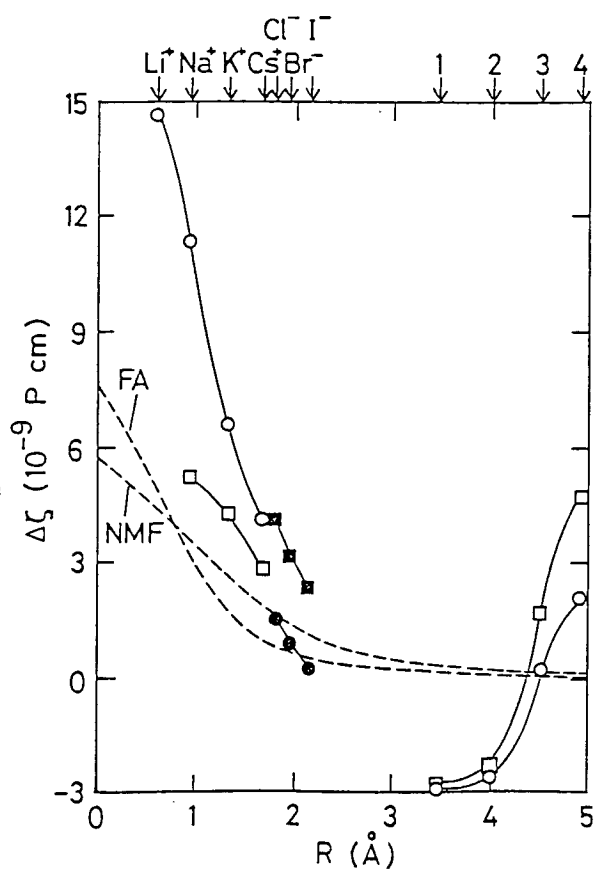


図5.1.4. ホルムアミド、N-メチルホルムアミド中での一価イオンの残余摩擦係数のイオン半径依存性。
25°C、1気圧。実線は実測値。破線はH-O理論(Slip)。数字はテトラアルキルアンモニウムイオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。

ロ. 温度依存性

Hubbard-Onsager理論から計算される残余摩擦係数は、先にも述べたように溶媒の粘度とHubbard-Onsager半径に依存する。しかし、以下で取り上げるすべての溶媒で、Hubbard-Onsager半径の温度、圧力による変化は小さい。よって、残余摩擦係数の理論値の温度、圧力による変化は、粘度の変化に支配される。ここで取り上げるすべての溶媒の粘度は、温度上昇とともに減少するので、残余摩擦係数も同様の变化をすることが期待される。(水溶液中のアルカリ金属イオンについては、既にTakisawaらによる理論のテストがある[51]。)

非プロトン性溶媒中でイオンの電気伝導度の温度依存性を測定した例は非常に少なく、図5.1.5に上げたアセトニトリル中でのテトラアルキルアンモニウムイオンの場合が、ここで取り上げることの出来る唯一のものである。図を見て分かるように、理論値も実験値も残余摩擦係数は常に正で、温度上昇に伴って減少する。スケールを大きくとってあるので定量的な一致が悪いように見えるが、図5.1.1で分かるように、定量的な一致も悪くはない。

図5.1.6~8は、それぞれメタノール、エタノール、1-プロパノール中での一価カチオンの残余摩擦係数の温度依存性である。メタノール中での Me_4N^+ イオンを除いて、正の値を持ち温度係数が負という残余摩擦係数の挙動は理論と実験とで一致している。図には示されていないが、ハロゲン化物イオンも各溶媒中で同様の挙動をする。つまり、電気伝導度の温度変化をみるうえでも、Hubbard-Onsager理論が有用である。

しかし、テトラアルキルアンモニウム・イオンについてのイオン半径依存性の問題点は、温度を変えることによって解消されない。理論の予想では、残余摩擦係数の温度係数はイオンを大きくするにつれて小さくなるが、実験値では、大きなイオンでのイオン半径依存性の逆転に伴って温度係数もまた増加するようになる。つまり、大きなイオンに対する理論の問題点は、低温になるほどますます激しくなる。

メタノール中での Me_4N^+ イオンに関する実験値は、理論値とは反対に負の値を持ち正の温度係数を持つ。この傾向は、図5.1.9に示した水溶液の場合にはさらに明確になる。水溶液中ではハロゲン化物イオンも負の残余摩擦係数を持ち、その温度係数は正である。さらに、水溶液中のセシウム・イオンの場合をみれば、残余摩擦係数が正の値を持つ場合にも正の温度係数を持ち得ることが分かり、新たな問題を提起している。このように、メタノール及び水中に於る中間サイズのイオンの挙動は、温度依存性を見た場合にもHubbard-Onsager理論からは説明できない。ただ、図5.1.9をみる

と、実験値も理論値も温度が高くなるにつれてある一定の値に近づいていくように見える。中間サイズのイオンについても同様である。つまり、温度が高くなると実験と理論とが定性的に一致するようになる。これは、高温になるほど溶媒分子のランダムな運動が激しくなり、平均化がおこって、連続体モデルの妥当性が増すものと考えられる。

ところで、水溶液中でのリチウム・イオンは、温度変化に対してWalden積が一定に保たれる例として知られている。Hubbard-Onsager理論の立場から見れば、これはHubbard-Onsager半径が温度に依存しない結果である。水溶液中での中間サイズのイオンのWalden積は温度に依存するが、これはやはり理論の破綻を表わしているといえるだろう。

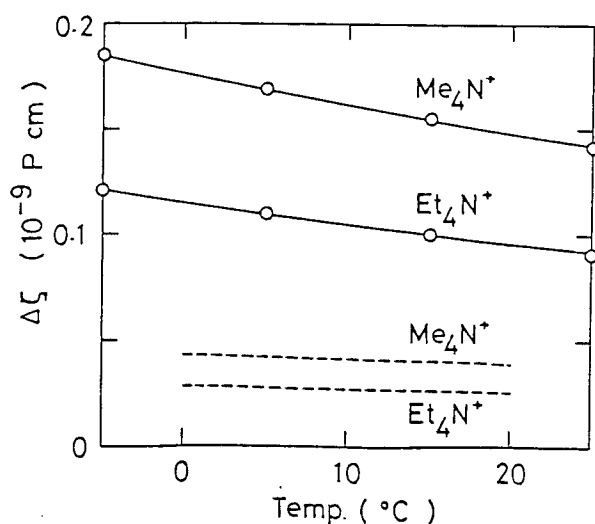


図5.1.5. アセトニトリル中でのテトラメチル、及びテトラエチルアンモニウム・イオンの残余摩擦係数の温度依存性。1 気圧。実線は実験値。破線はH O理論(Slip)。

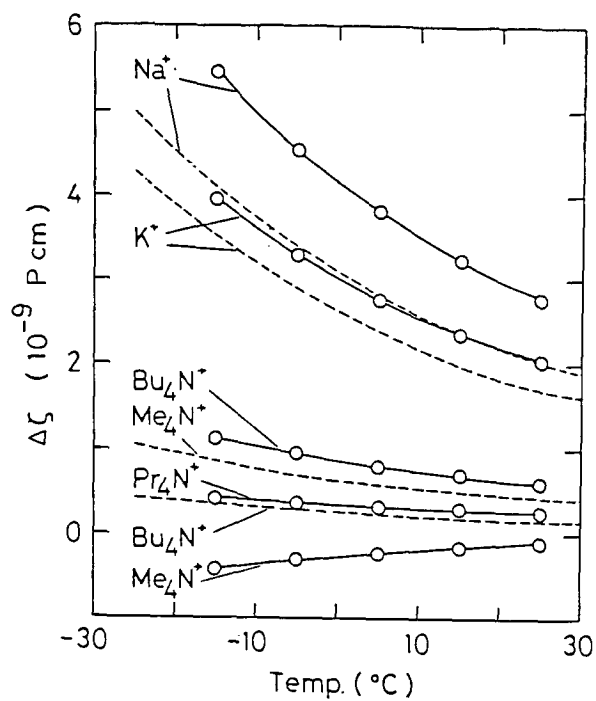


図5.1.6. メタノール中での一価カチオンの残余摩擦係数の温度依存性。1 気圧。実線は実験値。破線はH₂O理論(Slip)。

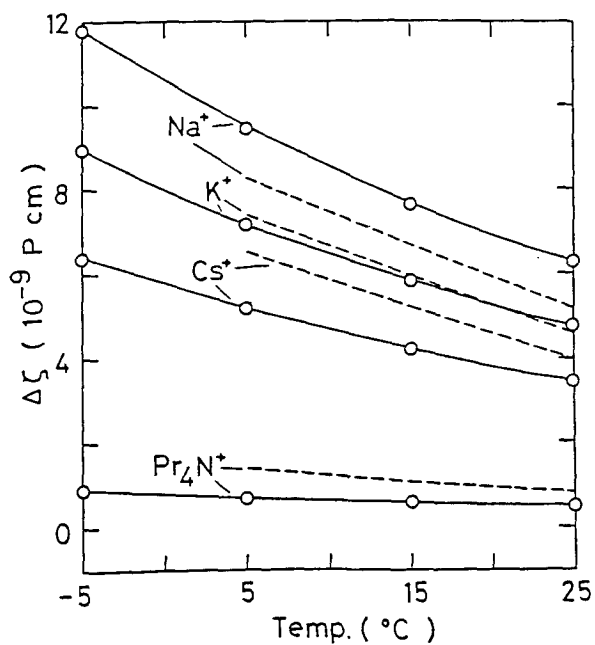


図5.1.7. エタノール中での一価カチオンの残余摩擦係数の温度依存性。1 気圧。実線は実験値。破線はH₂O理論(Slip)。

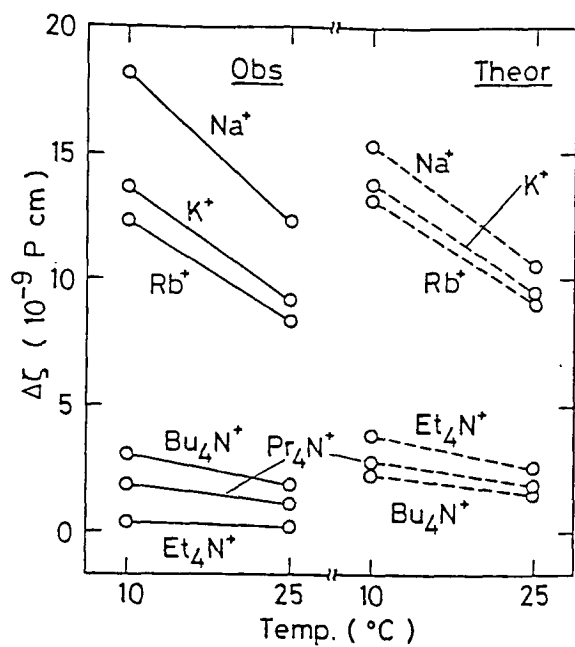


図5.1.8. 1-プロパノール中での一価カチオンの残余摩擦係数の温度依存性。1 気圧。実線は実験値。破線はH O理論 (Slip)。

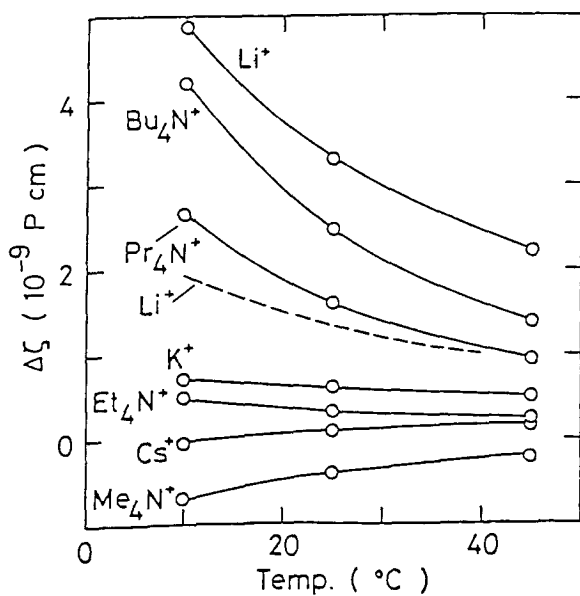


図5.1.9. 水中での一価カチオンの残余摩擦係数の温度依存性。1 気圧。実線は実験値。破線はH O理論 (Slip)。

ハ. 圧力依存性

温度変化の場合と同じく圧力変化の場合も、残余摩擦係数の変化は粘度の変化できまる。多くの液体では、圧力が上がれば粘度が増加するので、残余摩擦係数も増加することが予想される。しかし水は例外で、室温以下では圧力上昇とともに、はじめ一旦粘度が減少したあと、後に増加に転じる。このような意味から、水中と他の溶媒中との残余摩擦係数の圧力依存性の違いには興味を持たれる。(水溶液中のアルカリ金属イオンについては、既にTakisawaらによる理論のテストがある[41, 53]。)

図5.1.10は、アセトン中での一価カチオンの残余摩擦係数の圧力依存性である。一見して明らかなように、理論と実験との定性的な一致は大変よい。何か結論的なことをいうためには、実験的なデータが不足していることは否めないが、イオン半径、温度の場合と合わせて考えると、アセトン、アセトニトリルといった非プロトン性の溶媒については、Hubbard-Onsager理論と実験との定性的な一致は非常によい。この事実は、Hubbard-Onsager理論の有用さを示すと同時に、非プロトン性溶媒が、電気伝導度を考えるうえでの参照系になり得ることを示唆している。

図5.1.11は、メタノール中での一価カチオンの残余摩擦係数の圧力依存性である。アルカリ金属イオンに対しては、アセトンの場合と同様に、理論と実験とが定性的によく一致している。しかし、テトラアルキルアンモニウム・イオンについては、やはり問題がある。 Me_4N^+ イオンは負の残余摩擦係数を持ち、理論の予測とは反対にその圧力係数は負である。 Bu_4N^+ イオンの残余摩擦係数は、正の値を持つが、圧力係数は理論値に比べて非常に大きい。つまり、大きなイオンに対する理論の問題点は、圧力を上げることによってさらに大きくみえてくる。これは、温度を下げた場合とよく似ている。

図5.1.12は、水中での一価カチオンの残余摩擦係数の圧力依存性である。先にも触れたが、残余摩擦係数の理論値は、他の溶媒とは反対に、圧力を上げるとわずかに小さくなっていく。図をみると、リチウム・イオンについては、実験値も理論値と同じ変化をしている。ここでもまた、小さなイオンに対しては、Hubbard-Onsager理論が成功しているといえる。しかし、セシウム・イオンになると、実験値は理論値とは反対の圧力係数を持つ。この傾向は、温度が下がるにしたがって甚しくなることが知られている[53]。よって、伝導度の圧力依存性を見た場合にも、中間サイズのイオンに理論の問題点がある。水中のテトラアルキルアンモニウム・イオンの残余摩擦係数は、すべて理論の予測とは反対に、正の圧力係数を持っている。残余摩擦係数の変化が粘

度と平行でないということは、これらのイオンの挙動が、連続体モデルの範囲内でイオン表面の境界条件を変えるだけでは説明され得ないことを示している。

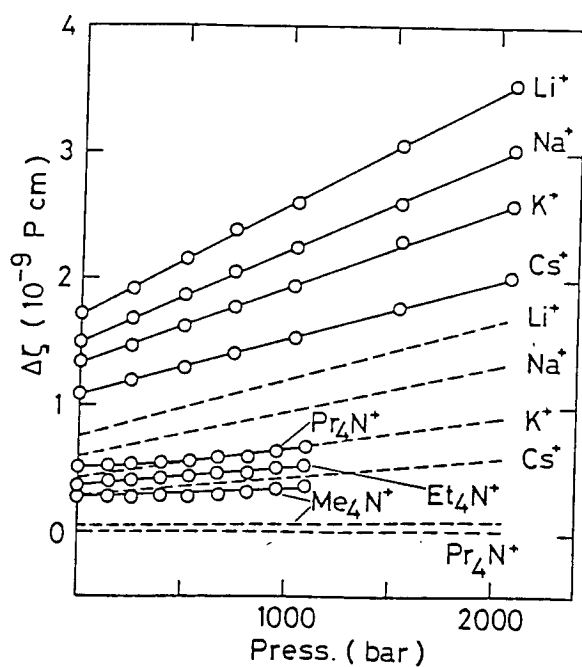


図5.1.10. アセトン中での一価カチオンの残余摩擦係数の圧力依存性。30°C。実線は実験値。破線はHO理論(Slip)。

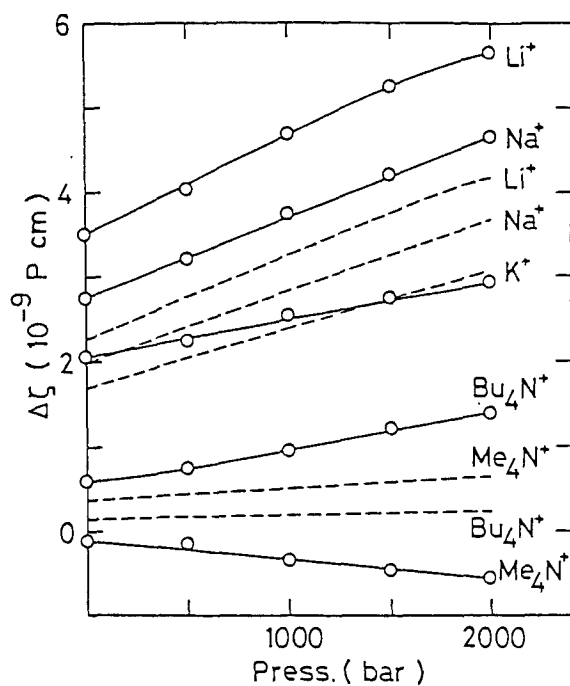


図5.1.11. メタノール中での一価カチオンの残余摩擦係数の圧力依存性。25℃。実線は実験値。破線はH₂O理論(Slip)。

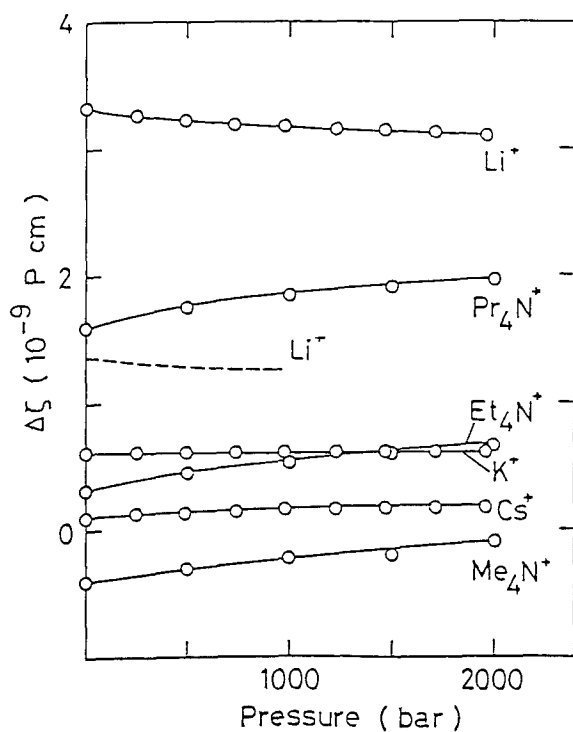


図5.1.12. 水中での一価カチオンの残余摩擦係数の圧力依存性。25℃。実線は実験値。破線はH₂O理論(Slip)。

二. 混合溶媒

一つの溶媒について温度、圧力を変化させた場合には、何度も述べているように、Hubbard-Onsager半径 R_{HO} の変化が小さかった。 R_{HO} は、Hubbard-Onsager理論に於て溶媒を特徴づける重要なパラメータであるから、理論の妥当性を広範囲にテストするためには、 R_{HO} が大きく変化するような系に理論を適用してみる必要がある。その一つの例として、既に図5.1.2でアルコール系について残余摩擦係数に対する溶媒効果を調べたが、そこでは理論が非常な成功をおさめていた。ここではさらに、 R_{HO} を連続的に変えることのできる系として、混合溶媒系をとりあげ、残余摩擦係数の溶媒組成依存性を調べる。

混合溶媒の複素誘電率を測定すると、一般には成分の数に対応して、複数の誘電緩和時間が現われる。理論は、緩和時間が一つの場合についてのみ定式化されているので、混合溶媒系に適用するには、表式を拡張する必要がある。そのような拡張は、付録3で行なった。結果だけをのべると、 R_{HO} の定義を変えるだけで、その他の部分は今までと全く同じように計算すればよい。

図5.1.13は、メタノール=水系における一価カチオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性である。 R_{HO} は、メタノールが増えるに従って単調に増加するが、粘度はメタノール30mol%付近に極大を持つ。残余摩擦係数の理論値は、小さなイオンに対しては極大をもつが、イオンが大きくなるにつれて極大が消え、メタノール分率に対して単調に増加するようになる。実験値は、組成に対するデータ点が少ないが、理論との一致は良好である。

図5.1.14~15は、それぞれエタノール=水系での一価カチオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性の理論値及び実験値である。 R_{HO} と粘度との挙動はメタノール=水系の場合と同様なので、この場合も、残余摩擦係数の理論値は、小さなイオンで極大があり、イオンが大きくなると単調増加に変わる。組成に対する大まかな変化をみれば、実験と理論との一致は良好である。メタノール=水系でも同様だが、特に小さなイオンの残余摩擦係数の組成に対する極大は、Zwanzigの理論からは予想されなかったものであり、ここでもまた、溶媒の速度場に対する電荷の効果の重要性が認識される。混合溶媒系においてもHubbard-Onsager理論が小さなイオンの挙動をよく説明しているといえるだろう。しかし、混合溶媒の場合にも中間サイズのイオンには問題点がある。中間サイズのイオンの実験値をみると、メタノール数mol%付近に理論からは予想されない極小がみられ、イオンが大きくなるに従ってそれが甚しくなる。図5.1.16

にハロゲン化物イオンの場合を示したが、ここでも同様の傾向の問題点が見られる。ただ、組成に対する大まかな変化は理論と一致しているといえる。

図5.1.17は、同じくエタノール=水系におけるテトラアルキルアンモニウム・イオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性の実験値である。この図には、式(5.1.1)のようにStokes則のSlip条件を使って定義した残余摩擦係数だけではなく、次の式のように、Stick条件のものを使って定義した量も同時に示した。

$$\Delta \zeta (\text{Stick}) = \frac{|F_e|}{\lambda^0} - 6\pi\eta^0 R \quad (5.1.3)$$

このような量は、大きなイオンの挙動を、表面での境界条件のSlipからのずれで説明できるか否かについての知見を得るために示した。しかしながら、どちらの場合をとっていても残余摩擦係数の溶媒組成、イオン半径に対する変化は複雑であり、これらのイオンに対しては、何か連続体モデルを離れた説明が必要であることを示唆している。

アルコール=水系は、極性=極性の組み合わせだったが、次に非極性=極性の組み合わせの例として、ジオキサン=水系を取り上げる。非極性=極性の組み合わせの場合には、イオンに対する選択的溶媒和の効果が問題になるが、以下で行なう理論値の計算では、そのような効果は無視する。選択的溶媒和の効果は、大まかにみれば組成のスケールを延び縮みさせるようなものと期待される。そのような効果は、組成の広い範囲において定性的な変化のみを問題にする際には、議論の内容を変えるようなものにはならないと思われるからである。さらにいえば、誘電摩擦理論で取り扱っている誘電摩擦も粘性摩擦も、イオンと溶媒との長距離の相互作用によって決まるので、イオン最近傍の問題にはあまり大きく左右されないことが期待される。

図5.1.18～19は、それぞれジオキサン=水系での一価カチオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性の理論値及び実験値である。この系では、 R_{HO} はジオキサンが増えるとともに単調に増加し、粘度はジオキサン80wt%付近に極大をもつ。予想される残余摩擦係数は、みている組成範囲では、全てのイオンに対してジオキサン分率とともに単調に増加する。図をみると、 Bu_4N^+ イオンの場合をのぞいて、理論と実験との定性的な一致は良好である。この系の場合、中間サイズのイオンの問題点は、あまり明確には見えていないように思われる。それは、図5.1.20に示したハロゲン化物イオンの場合からいえることである。

以上にみたように、 R_{HO} が大きく変化するような系につても、Hubbard-Onsager理論は、特に小さなイオンの挙動をよく再現している。

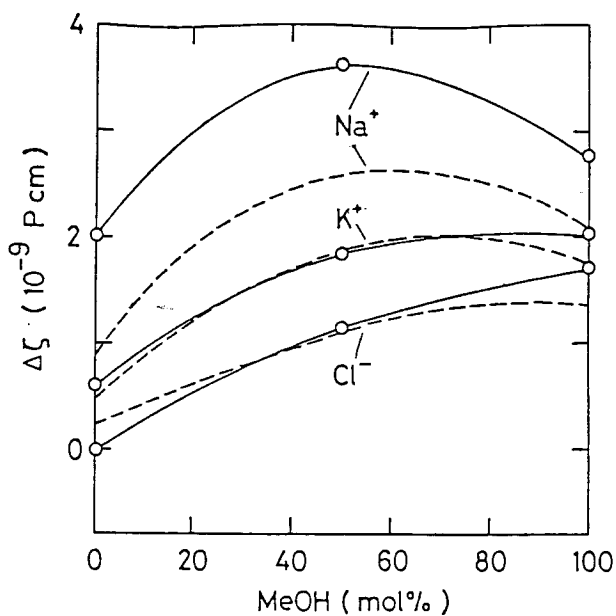


図5.1.13. メタノール=水混合
溶媒中での一価イオンの残余摩擦係
数の溶媒組成依存性。25 °C、1 気
圧。実線は実験値。破線はH-O理論
(Slip)。

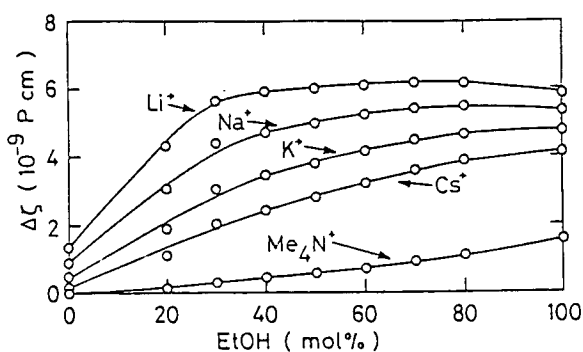


図5.1.14. エタノール=水混合溶
媒中での一価カチオンの残余摩擦係
数の溶媒組成依存性。25 °C、1 気
圧。H-O理論(Slip)の予測値。

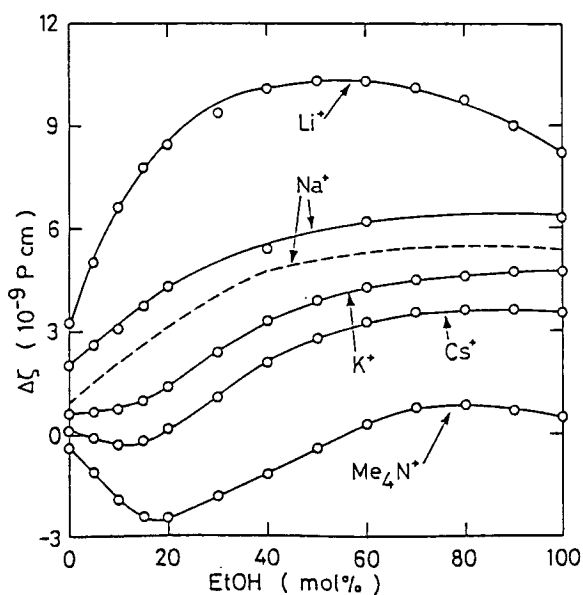


図5.1.15. エタノール=水混合溶
媒中での一価カチオンの残余摩擦係
数の溶媒組成依存性。25 °C、1 気
圧。実線は実験値。破線はH-O理論
(Slip)。

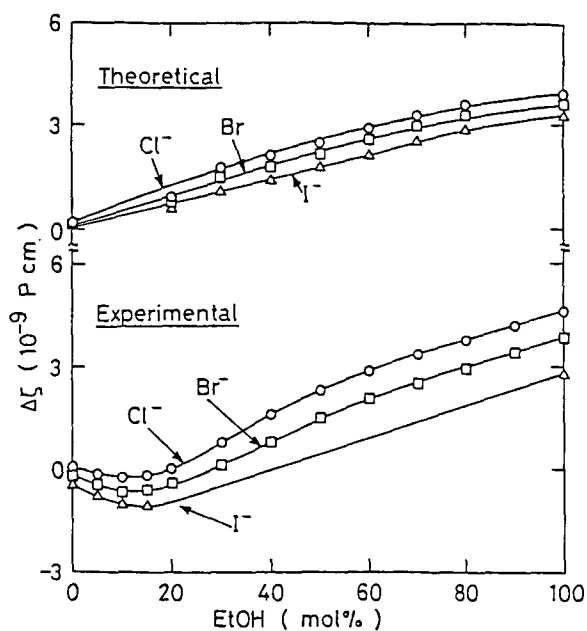


図5.1.16. エタノール=水混合溶媒中での一価アニオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。上はH₀理論(Slip)。下は実験値。

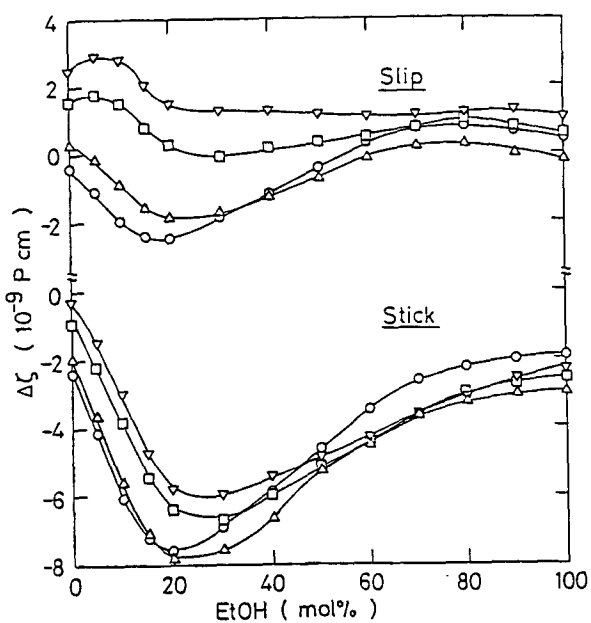


図5.1.17. エタノール=水混合溶媒中でのテトラアルキルアンモニウム・イオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。実験値。並進摩擦係数からStokes則Slipを引いた場合(上)と、Stokes則Stickを引いた場合(下)。

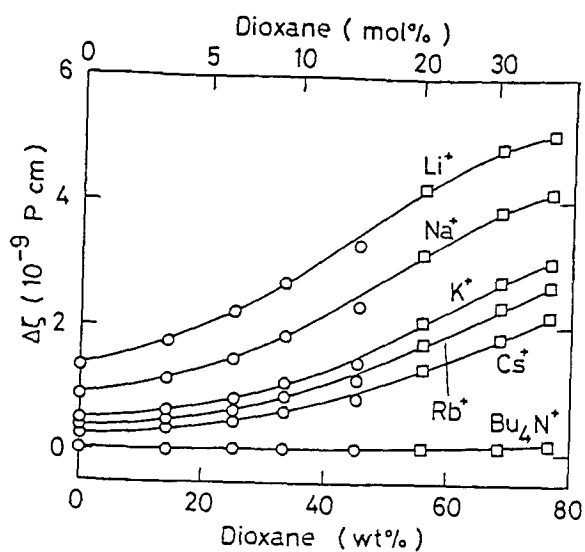


図5.1.18. ジオキサン=水混合溶媒中での一価カチオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。H O理論 (Slip) の予測値。

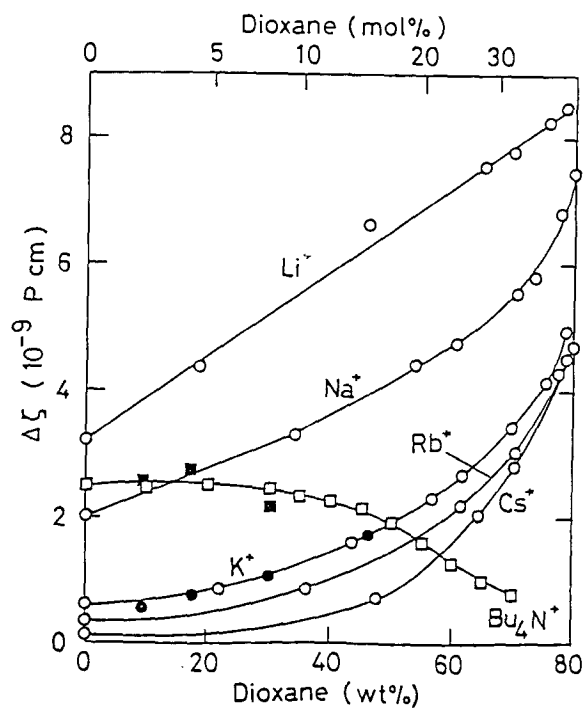


図5.1.19. ジオキサン=水混合溶媒中での一価カチオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。実験値。

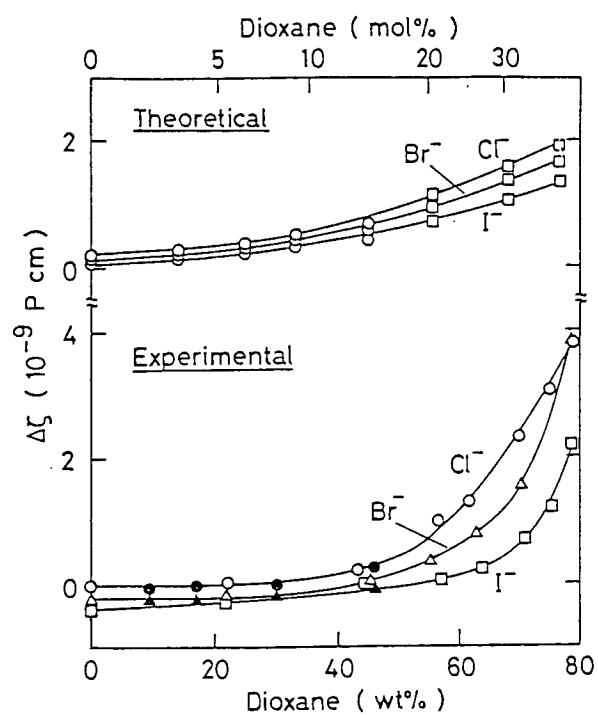


図5.1.20. ジオキサン=水混合溶媒中での一価アニオンの残余摩擦係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。上はH₂O理論(Slip)。下は実験値。

5.2. 回転相関時間

溶液中での回転相関時間の測定の歴史は、まだ非常に浅い。無限希釈量が求められる程度の希薄な溶液について、ある程度条件を変化させて測定が行なわれた例は、NMRによるMasudaら[12-15]のものしかない。ここでは、彼らの結果を使って、電荷、温度、溶媒の効果をみる。用いるイオンはオキソ・アニオン (ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) である。これらのイオンは、大きさがほぼ等しく、正四面体構造で近似的には球と見なすことが出来る。ここでは、半径を 2.4 \AA として理論値を計算した。

回転摩擦係数を計算する際には、イオン表面での境界条件がとくに重要になる。並進運動を考える場合には、連続体モデルの許容する最小の摩擦係数は有限の値を持ち Slip 条件の場合であたえられた。これは、たとえイオンの表面で摩擦がない (Slip 条件) ときにも、イオンが並進するときに溶媒を押しよけることによって速度場を作り出すからである。そして、図4.1.1でみられるように、イオン半径依存性に違いはあるにしても、残余摩擦係数という形で見る限りは、StickもSlipも本質的な違いはなかったといっている。それとは反対に、回転運動の場合には、イオン表面での摩擦によってのみ溶媒の運動が生じる。よって、Slip 条件の時には摩擦係数はゼロである。物理的に、摩擦係数は負にはなり得ないから、実験値がSlip 条件の場合を下回ることではなく、連続体モデルの許容範囲は上限のみが決められる。よって以下では、理論の許容する最大値という意味で、Stick 条件の場合のみを示す。ところで、オキソ・アニオンは完全な球形ではないので、境界条件は完全なSlipではありえない。しかし、完全なStickと考えるのも不自然であり、境界条件を特定することができない。この二つの意味でここでの議論は、電気伝導度の場合よりもさらに定性的にならざるを得ない。

図5.2.1は、重水中でのオキソ・アニオンの回転摩擦係数の温度依存性である。重水の場合も R_{HO} はあまり温度に依存せず、理論値の温度変化は粘度で決まる。しかし、 R_{HO} はイオンの電荷に依存するので、予想される摩擦係数は電荷の絶対値が大きくなるほど大きくなる。価数 z 、プロトンの電荷 e として R_{HO} を書くと次のようになる。

$$R_{\text{HO}} = \left[\frac{z^2 e^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \tau_0}{16 \pi \eta^0 \epsilon_0^2} \right]^{1/4} \quad (5.2.1)$$

よって、 R_{HO} は電荷の平方根に比例する。実験と理論とを比べると、各イオンについて摩擦係数の温度依存性はよく一致している。電荷依存性については、傾向は一致しているが、実験値は理論値よりもはるかに大きく電荷に依存している。これには二種

類の説明が可能である。ひとつは、すべてのイオンに対して誘電摩擦理論が妥当な結果をあたえるが、表面での境界条件が電荷に依存すると考えるもの。もうひとつは、理論の破綻が見えていくと考えるものである。先に述べたように、連続体モデルの許容する回転摩擦係数の最小値はゼロだが、物理的に負の摩擦係数はありえないので、実験値が理論の許容範囲を下回ることはありえない。だから、この図のみからでは、うへの二つの説明のどちらが重要なものなのか判断することは出来ない。そこで、軽水中での ClO_4^- イオンと SO_4^{2-} イオンとの並進摩擦係数の温度依存性を図5.2.2に示した。図をみて分かるように、 SO_4^{2-} イオンは正の残余摩擦係数を持ち、理論が妥当な説明を与えることが期待されるが、 ClO_4^- イオンは負の残余摩擦係数を持ち、理論の妥当性に問題があることがわかる。ちなみに、軽水中 25°C における二つのイオンの粘度B係数をみると、 ClO_4^- イオンは負 (-0.08)、 SO_4^{2-} イオンは正 ($+0.21$) である。これらの結果をみると、 ClO_4^- イオンの非常に小さな回転摩擦係数は、理論の破綻と結び付けて解釈するのが自然である。 SO_4^{2-} イオンは、イオン半径は中間サイズだが、電荷が大きいのので表面電荷密度が大きく、小さなイオンと同様の振舞をする。このように考えれば、回転摩擦係数の結果を、伝導度の場合と矛盾なく説明することが出来る。

図5.2.3は SO_4^{2-} イオンの回転相関時間を重水中と重メタノール中とで比較したものである。重メタノールの物性値は、普通のメタノールのもので代用した。ここでは、Stokes則に従った整理の仕方としてよく使われる、 η°/T に対して相関時間をプロットするという方法をとった。この方法を使うと、Stokes則は溶媒によらずに一本の直線になる。これは伝導度に対するWalden則に相当するが、実験的に成立していないことは図から明らかである。実験値は同じイオンについて溶媒ごとに違う直線を与える。ただ、それぞれが直線になるので、あたかもStokes則が成立するかのように考えられてきた。しかしこの直線性は、誘電摩擦理論の立場からみれば単に R_{HO} の温度変化が小さいことの結果であり、Stokes則が成立しているのではない。図をみて分かるように、回転相関時間の溶媒依存性は、誘電摩擦理論によってみごとに説明されている。しかし、図には示さなかったが、 ClO_4^- イオンの回転相関時間は重水中と重メタノール中とではほぼ同じであり、理論からこれを説明することはできない。この事実は、先に述べた、 ClO_4^- イオンの挙動は表面での境界条件を変えただけでは説明できないとする立場を支持する。

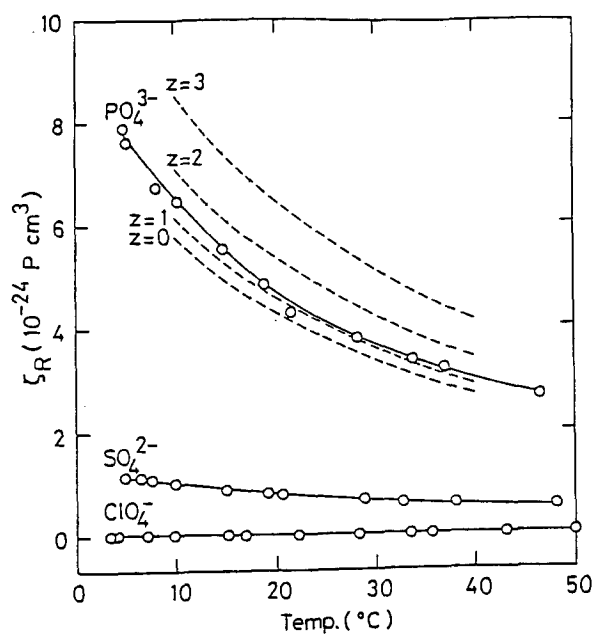


図5.2.1. 重水中でのオキソ・アニ
オンの回転摩擦係数の温度依存性。
1 気圧。実線は実験値。破線は
H O F 理論 (Stick)。

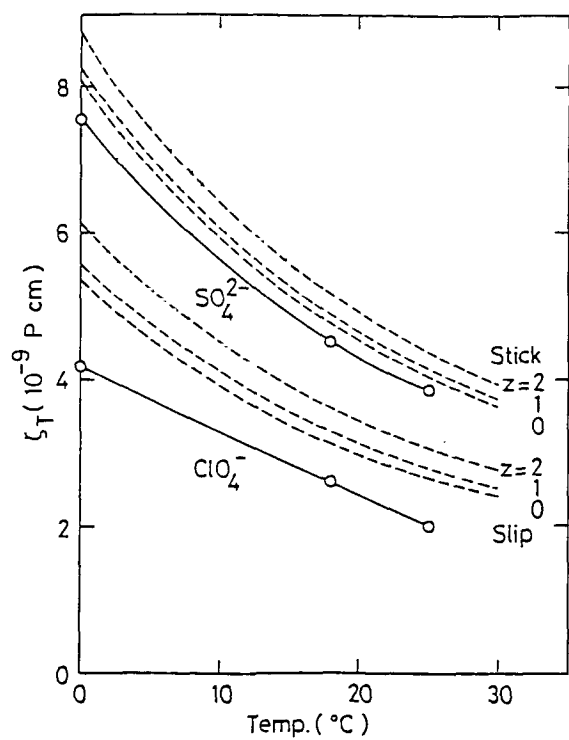


図5.2.2. 軽水中でのオキソ・アニ
オンの並進摩擦係数の温度依存性。
1 気圧。実線は実験値。破線はH O
理論。

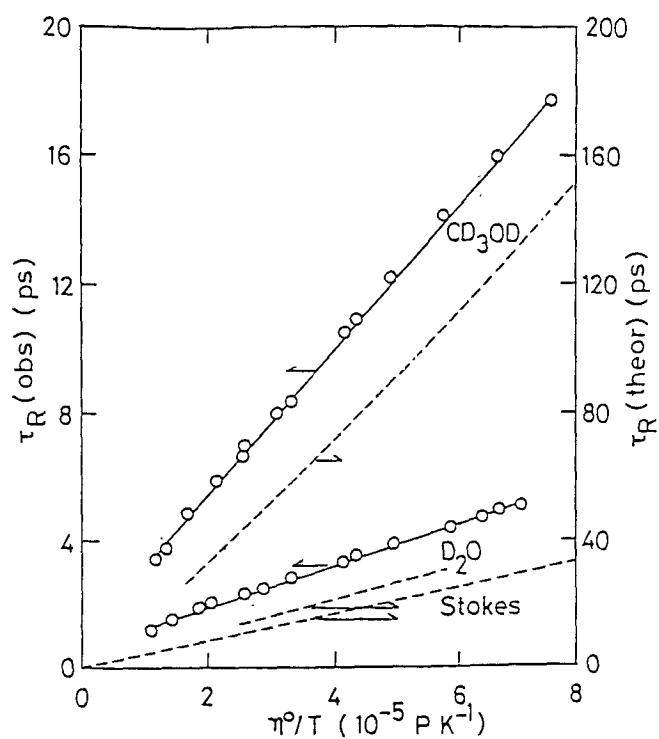


図5.2.3. SO_4^{2-} イオンの回転摩擦係数の重水中と重メタノール中との比較。1気圧。実線は実験値。破線はStokes則及びHOFの理論値 (Stick)。

5.3. 粘度B係数

Hubbard-Onsager方程式に基づく誘電摩擦理論のテストとして、次に粘度B係数を取り上げる。ここで用いるイオンは、電気伝導度の場合と同様、アルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオン、テトラアルキルアンモニウム・イオンである。

B係数を議論する際には、実測される電解質のB係数を、各イオンの寄与に如何に分割するかが問題になる。誘電摩擦理論では、電荷の絶対値とイオン半径とが等しければ、予想されるB係数も等しくなる。しかし、このような方法では、上記のイオンのB係数を矛盾なく求めることは出来ない。これは、電気伝導度から見積もった残余摩擦係数のイオン半径依存性が、アニオンとカチオンとで同じ曲線にはのらないことと対応している。粘度B係数の場合には、伝導度の輸率にあたる量が存在しない以上、この分割は、ある程度の任意性を持ち込んで行なわなければならない。おそらく、もっとも一般的な分割法は、カリウム・イオンと塩化物イオンとのB係数が等しいと置くものである[25]。この方法は、特に水溶液系で盛んに用いられている。このほか、もっと大きなイオンを分割に使う場合もある。(例えば、テトラフェニルほう素イオンとテトラフェニルりんイオンなど。)しかし、分割法の妥当性を議論するには、定量的で微妙な問題が含まれるので、ここではこれ以上触れないことにする。定性的な問題のみを議論する場合には、どのような分割法でも大差ないことが期待されるので、以後では、常にデータを引用した原論文の分割法をそのまま踏襲する。原論文で分割が行われていない場合には、カリウム・イオンと塩化物イオンとのB係数が等しいと置く。

イ. イオン半径依存性

式(4.3.5)から分かるように、B係数の理論値は R_{H0} とイオン半径のみに依存し、直接粘度には依存しない。これは、B係数が相対粘度(η/η^0)を使って定義されていることによる。理論値は常に正で、Slip条件の場合には極小を経たあとイオン半径の増大とともに増加する。この極小は非常に浅いので、小さなイオンに対しては、B係数の理論値はイオン半径に依存しないとみてさしつかえない。Stick条件の場合には、単調増加である。

図5.3.1は、アセトニトリル中での一価イオンの粘度B係数のイオン半径依存性である。実験値は常に正であり、深い極小を持つ。定量的な一致は伝導度の場合に比べ

てよくないが、小さなイオンについては実験値のイオン半径依存性は小さく、定性的に理論と一致しているとみてよいだろう。つまり、粘度B係数を考えるうえでも誘電摩擦理論は有用である。しかし、中間サイズで見られる極小は、理論の予想に比べて大変に深い。つまり、B係数を見た場合には、非プロトン性溶媒中でも、理論からは予想されない挙動が、中間サイズのイオンにみられる。

図5.3.2は、メタノール中での一価イオンの粘度B係数のイオン半径依存性である。この場合も定量的にはよくないが、定性的には理論の予想どおり、小さなイオンのB係数のイオン半径依存性は小さい。しかし、先と同様に中間サイズのイオンでのB係数の極小も、理論から予想されるより随分深い。さらにメタノール中では、 Me_4N^+ イオンは負のB係数を持つ。負のB係数を予想できないことが、理論の大きな欠点と考えられることは、既に述べたとおりである。図5.3.3の水の場合では、理論の問題点がさらに明確になる。

ここで、粘度B係数と他の二つの量との性格の違いについて述べておく必要がある。いままで見てきた電気伝導度と回転相関時間とは、輸送係数そのものであり、物理的に必ず正でなければならない。しかし、粘度B係数は、粘度という輸送係数が電解質を加えるという摂動に対してどのように応答するかを表わす量であり、輸送係数そのものではない。よって、負の値をもとり得る。連続体モデルでは、電気伝導度と回転相関時間とをそれぞれ並進、回転の摩擦係数から計算したように、粘度B係数もまた、溶媒の変形に伴う摩擦係数として計算した。摩擦係数は負にはなり得ないから、このモデルでB係数を計算するのはもとより無理な部分がある。その意味で、粘度B係数にはモデルの持つ問題点が、最も端的に現われる。それが、実験値に見られる負のB係数である。反対に言えば、このような問題があるにもかかわらず、小さなイオンの挙動をある程度説明できるということは、Hubbard-Onsager方程式に基づく誘電摩擦理論が非常な成功をおさめていると結論づけることもできる。

ところで、B係数と他の二つの量の場合とでは、性格を異にした量をみているので、理論の適応限界にも異なる部分があるが、どちらの量もイオン=溶媒間の動的な相互作用を取り扱っているのだから、共通する部分も多いはずである。小さなイオンの挙動は理論でうまく説明できるが、中間サイズのイオンについては問題があるというのが、その共通する部分である。そして、その共通点を見出すためには、伝導度をそのままの形で用いず、負の値もととり得る残余摩擦係数の形のに書き直したことが、大変役に立っている。

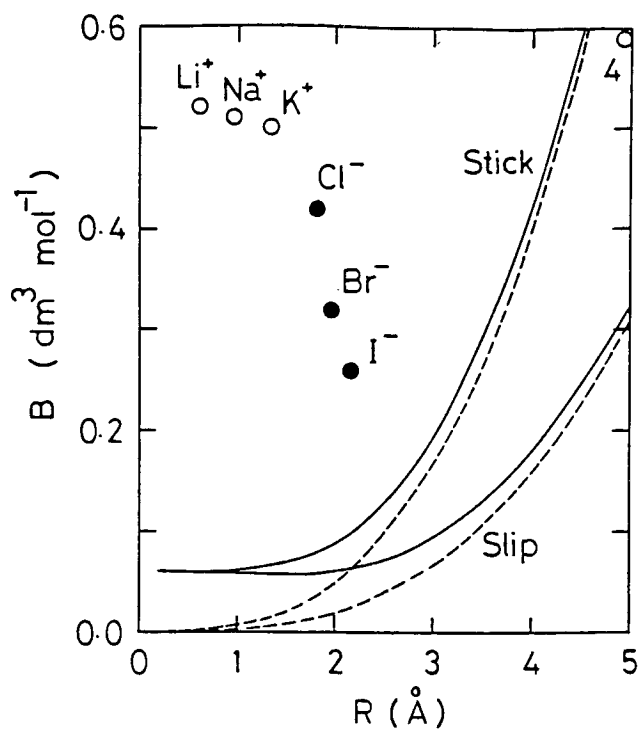


図5.3.1. アセトニトリル中での一価イオンの粘度B係数のイオン半径依存性。25℃、1気圧。○、●は実験値。実線は我々の理論。破線はEinstein理論。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。

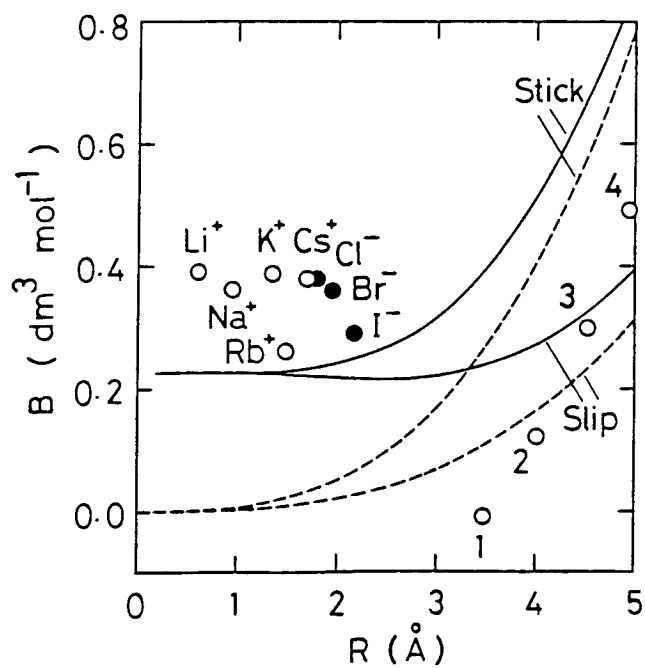


図5.3.2. メタノール中での一価イオンの粘度B係数のイオン半径依存性。25℃、1気圧。○、●は実験値。実線は我々の理論。破線はEinstein理論。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアルキル基の炭素数で表わしている。

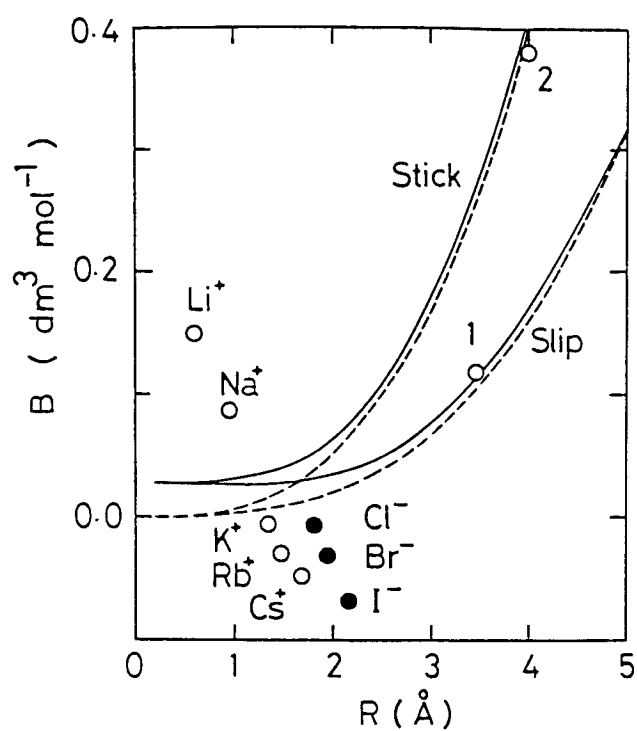


図5.3.3. 水中での一価イオンの粘度B係数のイオン半径依存性。25℃、1気圧。○、●は実験値。実線は我々の理論。破線はEinstein理論。数字はテトラアルキルアンモニウム・イオンを一つのアシル基の炭素数で表わしている。

ロ． 温度依存性

既に述べたとおり R_{HO} の温度依存性は小さいので、理論から予想される B 係数の温度変化は小さい。以下に取り上げる溶媒中での理論値は、メタノールの場合で温度上昇とともにわずかに減少する他は、すべて温度上昇とともにほんのわずかに増加する。

非プロトン性溶媒中で B 係数の温度依存性が測定された例はないので、ここではまづメタノールの場合から始める。図 5.3.4 はメタノール中での KI の B 係数の温度依存性である。ここでの B 係数は、イオンの寄与に分割していない。実験値は理論値と同様に、温度とともにわずかに減少する。

図 5.3.5 は水中での一価イオンの B 係数の温度依存性である。小さなリチウム・イオンでは、温度係数はあまり大きくないが、理論の予想に反して、温度上昇とともに B 係数の実験値は減少する。B 係数が負になるようなイオンでは、温度上昇とともに B 係数の実験値は増加するが、その温度係数は理論の予想よりもはるかに大きい。カリウム・イオンの場合を見ると分かるように、この大きな正の温度係数は、必ずしも負の B 係数に対応していない。類似の現象は、伝導度から計算した残余摩擦係数の場合にもみられた。E t₄N⁺イオンの B 係数の大きな負の温度係数も、理論からは全く説明することができない。このように、水溶液では、誘電摩擦理論と実験との一致はよくない。特に、リチウム・イオンの挙動も説明できないことは、B 係数のイオンへの分割方法などの微妙な問題を含んでいるにしても、理論の新たな問題点である。この点については、あとで議論する。

図 5.3.6～7 は、それぞれホルムアミド、N-メチルアセトアミド水中での一価イオンの B 係数の温度依存性である。どちらの場合も、温度係数は大きくないが、小さなイオンの B 係数の実験値は、温度上昇とともに減少する傾向があり、水の場合と同様の問題点がある。

以上見てきたように、Hubbard-Onsager 方程式に基づく誘電摩擦理論では、粘度 B 係数の温度依存性をうまく再現できないことがわかった。ただし、ここで注意しなければならないことは、B 係数の温度依存性を調べるテストは、理論にとって非常に厳しいものであるということである。連続体モデルは非常に簡単なモデルであり、B 係数を決定する全ての因子が考慮されているわけではない。もしも誘電摩擦理論が、B 係数を決定する因子のなかで最も重要なものをうまく近似していたとしても、理論から予想される変化がゼロの場合には、他のあまり重要でない因子によって B 係数の温度変化が支配されてしまう。そしてその場合には、実験的に見られる温度係数はあま

り大きなものではないだろう。その意味で、B係数の温度依存性が説明できないことが、すぐに理論の重要性を否定するものではない。B係数の温度変化は、イオンが溶媒の構造性を破壊するか、生成するかを見分けるための基準として使われている[25、56]。構造生成、構造破壊の効果は、連続体モデルでは考慮されていない因子だから、ここでの結果を見る限り、B係数の温度係数からそのような効果を議論するのは不自然なことではない。ただし、構造生成、構造破壊の効果はあまりに感覚的に議論されており、もっと定量化する試みが待たれている。

ここで、伝導度との対応を考えると、大きな問題点が一つある。残余摩擦係数の温度依存性は誘電摩擦理論で説明できたが、粘度B係数の温度依存性は説明できない。この違いは、何によるものなのだろうか。これは、残余摩擦係数と粘度B係数の性格の違いによる。残余摩擦係数は摩擦係数の次元を持ち、その理論値は粘度に直接依存した。そして、その温度変化は粘度の大きな温度変化に支配されていた。一方、粘度B係数は、変形の摩擦係数（粘度）を濃度と粘度とで割った次元を持ち、その理論値は粘度に直接依存しない。つまり、残余摩擦係数と粘度B係数とは、直接対応する量ではない。伝導度の場合に粘度B係数と直接対応するような量を求めるとすれば、それは残余摩擦係数を粘度で割ったような量になる。その二つの量を実際に比べてみよう。ここでは、さらに対応関係が直接的になるように、残余B係数 ΔB を次の式のように定義して用いる。

$$\Delta B = B - \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \frac{N}{1000} \quad (5.3.1)$$

図5.3.8は、水中の一価イオンについて、 $\Delta \zeta / \eta^\circ$ と ΔB との温度依存性を比較したものである。二つの図は、驚くほどよく似ており、実験的にもこれらの量が対応した量であることがわかる。リチウム・イオンの $\Delta \zeta / \eta^\circ$ の実験値は、子細にみると、温度上昇とともにわずかに減少しており、やはり理論の予想とは逆である。しかし、温度係数はほとんどゼロであり理論と一致しているとみてさしつかえない。粘度B係数の場合も、イオンの寄与に分割する際に生じる大きな誤差のことを考えると、あまり理論に厳しい評価を下すべきではない。

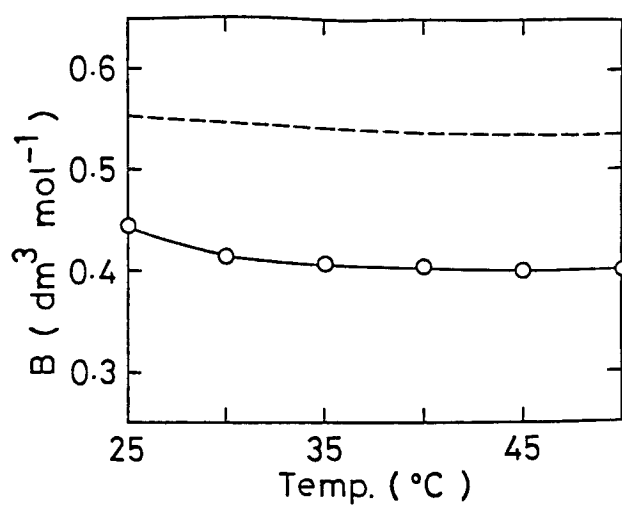


図5.3.4. メタノール中でのKIの
粘度B係数の温度依存性。1気圧。
実線は実験値。破線は我々の理論
(Slip)。

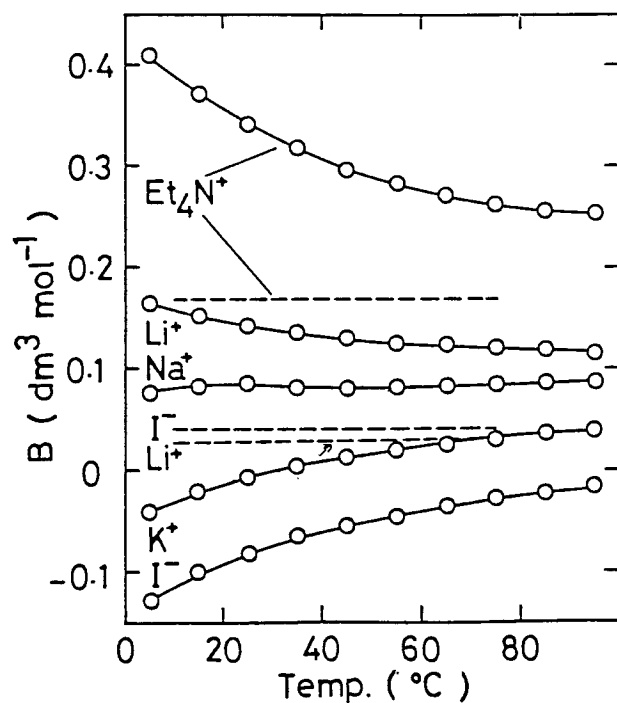


図5.3.5. 水中での一価イオンの粘
度B係数の温度依存性。1気圧。実
線は実験値。破線は我々の理論
(Slip)。

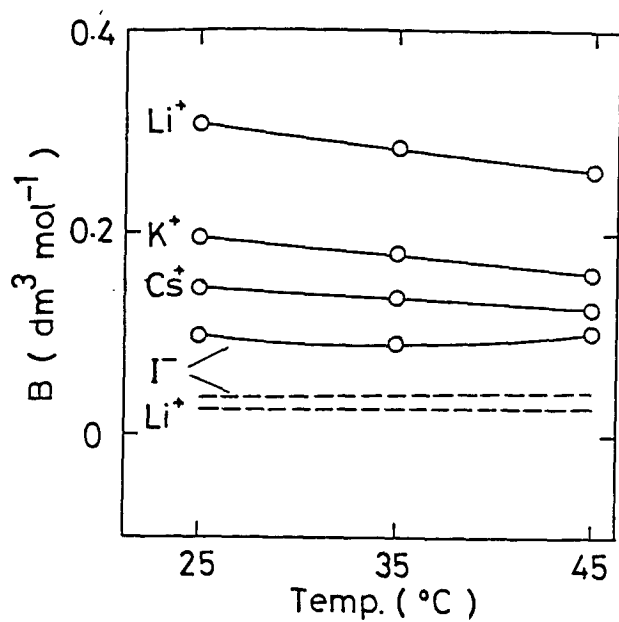


図5.3.6. ホルムアミド水中での一価イオンの粘度B係数の温度依存性。1気圧。実線は実験値。破線は我々の理論(Slip)。

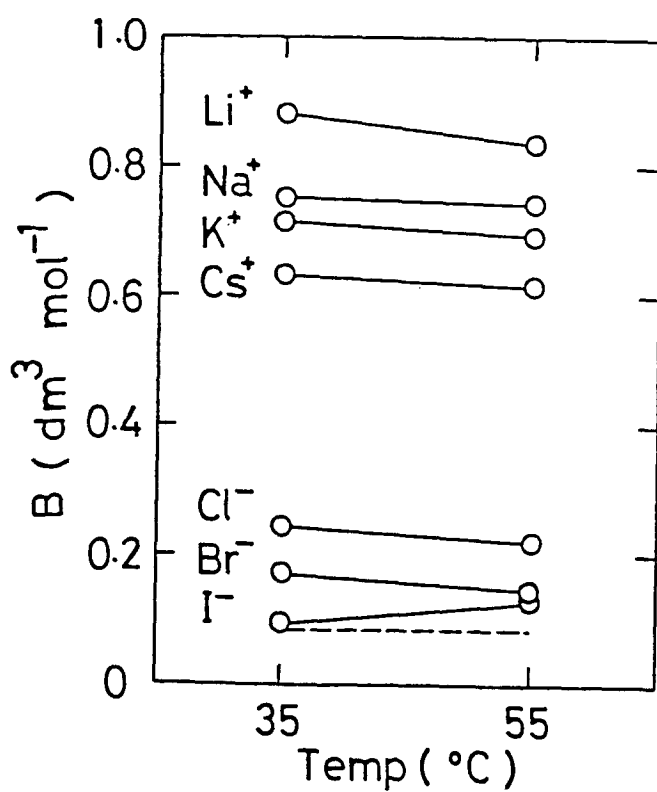


図5.3.7. N-メチルアセトアミド水中での一価イオンの粘度B係数の温度依存性。1気圧。実線は実験値。破線は我々の理論(Slip)。

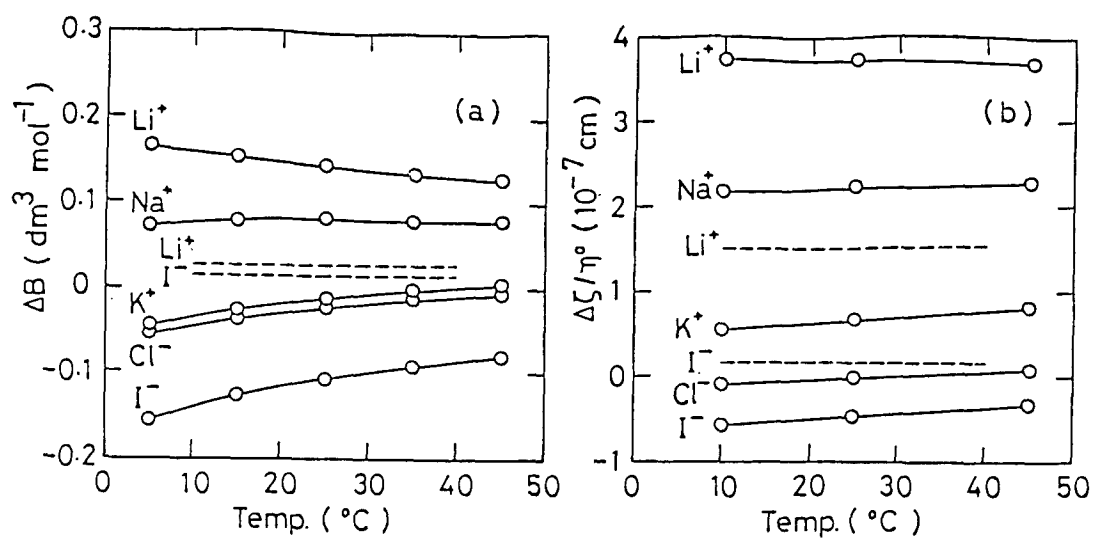


図5.3.8. 水中での ΔB と $\Delta \zeta / \eta^\circ$ の温度依存性の比較。1 気圧。実線は実験値。破線は我々の理論(Slip)。

ハ. 混合溶媒

高圧下で電解質溶液の粘度B係数が測定された例はまだないので、次に混合溶媒の効果に移る。

混合溶媒系は、 R_{H_2O} が溶媒組成とともに大きく変化するので、温度変化の場合と違って、B係数の理論値も大きく変化する。よって、小さなイオンの挙動は理論によってうまく説明されることが期待される。

図5.3.9はメタノール=水系でのアルカリ金属イオンのB係数の溶媒組成依存性である。理論値は、イオン半径には依存せず、メタノールが増えるに従って単調に増加する。実験値をみると、リチウムイオンのB係数は理論の予想どおり単調に増加している。他の二つのイオンでは、メタノール20mol%付近に理論からは予想されない極小を持つが、全体としてメタノール分率が増えるとともに増加する傾向は、理論と一致している。二つのイオンに現われた極小は、中間サイズのイオンに対する理論の問題点の現われである。類似の現象は、エタノール=水系での残余摩擦係数を調べた際に既にみられた。

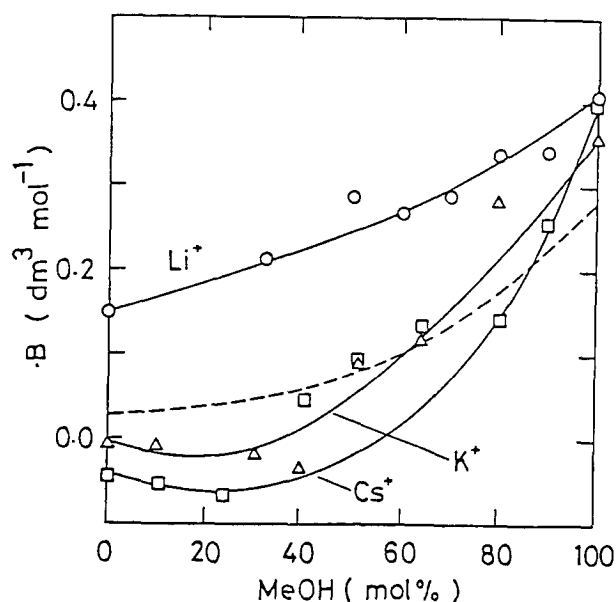


図5.3.9. メタノール=水混合溶媒中での一価カチオンの粘度B係数の溶媒組成依存性。25℃、1気圧。○は実測値。実線は実験値。破線は我々の理論(Slip)。

6. 結 論

この章では、今までの結果をまとめよう。

溶液中での簡単なイオンの動的挙動を、連続体モデルによってどこまで説明できるのか、そのモデルの妥当性と限界とを知ることが本研究の目的であった。ここでいう連続体モデルとは、イオンの特徴である電荷の効果を取り入れた誘電摩擦のモデルであり、その中でも特に、溶媒の速度場に対する電荷の効果を検討したHubbard-Onsager方程式に基づく理論である。そして、注目している量は、溶媒の並進、回転、変形に対応して、イオンの電気伝導度、回転相関時間、粘度B係数である。

まず理論に基づいて各種の摩擦係数を計算し、その後実験値との比較を行なった。並進摩擦係数はHubbard、回転摩擦係数はFelderhofによる表式を用いたが、粘度B係数については、本研究で初めてHubbard-Onsager方程式に基づく表式を導いた。得られた摩擦係数は、どの場合も電荷の効果を見捨てた場合よりも大きい、イオン半径が大きな極限で両者は一致する。実験値との比較は、アルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオン、テトラアルキルアンモニウム・イオン、オキソ・アニオンについて、データの許す限り系統的に行なった。

結果について特にまとめておくべき点は、次のようなものである。(1) Hubbard-Onsager方程式に基づく誘電摩擦理論と先行する連続体モデルの理論(Navier-Stokes方程式に基づく理論やZwanzig、Clarkの理論)とは、どの点が決定的に違ったのか。

(2) 伝導度、回転相関時間、粘度B係数の全てに共通した、理論の妥当性と限界とはどのようなものか。(3) 三つの量にみられる相違点は何か。

まず第一の点から見てゆこう。Stokes則やEinsteinの理論を電解質溶液に適用する際の欠点は次の二点である。摩擦係数のイオン半径依存性に見られる極小の存在を説明できないこと。摩擦係数の粘度以外の量(例えば誘電率)に対する依存性が説明できないこと。この二つの問題については、電荷の効果を検討した誘電摩擦理論によって解決された。

それでは、ZwanzigやClarkの理論とHubbard-Onsager式による理論との違いはなにか。一つは定量的な問題である。前者の理論は、イオン半径が小さい場合や溶媒の誘電率が小さな場合には、実験値よりも数桁大きい摩擦係数を予測してしまうが、後者の理論は、常に実験値と同じオーダーの値を予測できる。もう一つは定性的な問題である。前者のモデルでは、球形イオンが回転する時には、たとえ表面での境界条件がStick条件であっても、イオンに誘電摩擦ははたらかないが、後者のモデルでは、完

全なSlip条件でない限り誘電摩擦がはたらく。実験的には、回転相関時間がイオンの表面電荷密度や溶媒の誘電率に依存することからみて、誘電摩擦の効果があると考えられる。以上二つの点から、Hubbard-Onsager式による理論はZwanzigやClarkの理論よりも進歩したものであることが分かる。これら二つの点は、ともに溶媒の速度場に対する電荷の効果を考慮することが、溶液中のイオンの挙動を考えるうえで不可欠であることを示している。

第二の点に移ろう。理論と実験との比較では、伝導度から計算した残余摩擦係数、回転摩擦係数、粘度B係数という三つの量をみてきたが、共通していえる点は次のようにまとめられる。表面電荷密度の高いイオン (Li^+ 、 Na^+ や PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}) の挙動は、Hubbard-Onsager式による誘電摩擦理論で定性的に説明できる。しかし、中間サイズのイオン (Cs^+ やハロゲン化物イオン、 ClO_4^-) は多くの場合理論が許容するよりも低い値の摩擦係数を持ち、さまざまな条件の変化に対する依存性をみても、これらのイオンの挙動を理論で説明することはできない。これはつまり、イオンの価数を固定して考えれば、イオン半径が小さくなるほど誘電摩擦理論の妥当性が高くなるということである。連続体モデルは、本来、溶媒分子に比べて溶質分子が非常に大きいという条件の下で妥当なものなので、この結果は少々奇異に感じられる。しかし、この理由は次のように考えることができる。イオンが小さくなると電荷の効果が大きくなるので、イオンの挙動はイオン=溶媒間の電気的な相互作用に支配されるようになる。この相互作用は長距離のものなので、誘電摩擦理論で十分近似できる種類のものである。イオンが大きくなると、電気的な効果が小さくなって支配的でなくなる。すると、粘性摩擦に対して考えられる連続体モデルの破綻が表に現われてくる。現に、水中での並進運動に対して、理論的な摩擦係数の中の残余摩擦係数の割合を計算すると、リチウム・イオンでは65%にのぼるものに対して、セシウム・イオンでは10%程度にすぎない。このように考えると、もっと大きなイオンの挙動は、再び連続体モデルで説明されることが期待される。実際、高分子については盛んに連続体モデルが使用されている。しかし、本研究で扱ったイオンの中では最も大きなものであるテトラアルキルアンモニウム・イオンの挙動は、連続体モデルでは説明できない。

これら連続体モデルの持つ問題点は、溶媒の構造的性をからめて議論されることが多いが、それらの議論はあまりに直感的であり、定量的な理論の出現が待たれている。理論的な方面でいえば、分子運動論の立場から連続体モデルの問題点を考察した例もあり[59, 60]、発展が期待される。

第三の点に移る。上でのべたような溶液中のイオンの挙動は、三つの量で驚くほど一致していたが、三つの量の相違点もある。それは、理論の限界の見え方の違いである。回転相関時間をみた場合には、理論の許容する範囲が広いこともあって、理論の限界が明確にはならなかった。伝導度の場合には、残余摩擦係数をとることによって中間サイズのイオンやテトラアルキルアンモニウム・イオンの問題点を指摘することができたが、非プロトン性溶媒中では、イオンの大きさにかかわらず理論が成功をおさめていた。しかし、粘度B係数に目を転じると、理論の限界は非常にはっきりと現われた。B係数の温度変化は理論で説明できず、非プロトン性溶媒中でも理論と実験との一致のよくない部分があった。特に、実験値に見られる負のB係数を予測できないことは、モデルそのものの持つ大きな問題点である。このことは、今後の分子論的な研究が、粘度B係数の解明に主眼をおいてなされるべきであることを示唆しているように思える。

以上見てきたように、Hubbard-Onsager方程式に基づく誘電摩擦理論は、溶液中での小さなイオンの挙動を比較的よく説明することができた。これは、モデルの単純さに比べれば大きな成功といえる。しかし、ここでは同時に、連続体モデルの持つ問題点も明確になった。つまり、本研究は、このモデルの有用性を評価するとともに、今後の理論的研究が対象とすべき問題点を明らかにしたといえる。

付録 1. 異方的な誘電体中での電氣的応力テンソル [61]

Hubbard-Onsager 方程式を導くときに用いた、異方的な誘電体中での電氣的応力を表わす Maxwell のテンソルは、溶液化学の分野ではあまりなじみがないので、ここでその導出をしておこう。以下、テンソルで同じ添え字が二度出てきた時には、その添え字に関して和をとるものとする。

異方的固体の、厚さ h の一様な平行層を考える。その層の表面には、伝導面が張り付いていて、適当な電荷分布があり、ある方向の一様な電場を固体内に及ぼしているとする。今、層の上面が無限小量 $\vec{\xi}$ だけ仮想変位したとしよう。応力テンソルを σ_{ik} 、上面の法線ベクトルを \vec{n} と書けば、上面の単位面積にかかる i 方向の力は $\sigma_{ik} n_k$ だから、仮想変位による仕事は $\sigma_{ik} n_k \xi_i$ と表わされる。変位の際に、伝導面の各点のポテンシャルは不変に保たれ、変形は等温的であるとする。この仕事は、層の単位面積あたりの自由エネルギーの変化に等しい。静電場の単位体積あたりの自由エネルギーは、次のものがよく知られている。

$$dU = \frac{\vec{E} \cdot d\vec{D}}{4\pi} \quad (A1.1)$$

$$U = \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{8\pi} \quad (A1.2)$$

しかし、これは \vec{D} を独立変数にしたものなので、伝導面のポテンシャルが一定という過程には使えない。そこで、 \vec{E} を独立変数とするような自由エネルギー F を Legendre 変換によって導入する。

$$dF = - \frac{\vec{E} \cdot d\vec{D}}{4\pi} \quad (A1.3)$$

$$F = - \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{8\pi} \quad (A1.4)$$

仕事と自由エネルギー変化の関係は次のようになる。

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} n_k \xi_i &= \delta(hF) \\ &= F \delta h + h \delta F \end{aligned} \quad (A1.5)$$

上の関係を使えば、

$$\sigma_{ik} n_k \xi_i = - \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{8\pi} \delta h - \frac{h \vec{D}}{4\pi} \cdot \delta \vec{E} \quad (A1.6)$$

δh は $\vec{n} \cdot \vec{\xi}$ である。 $\delta \vec{E}$ は、次の二つの効果の和である。一つは、空間のある与え

られた点に於るポテンシャル変化によるもの。もう一つは、変形によって結晶軸が電場に対して回転するために生じるものである。まづ前者を見積もる。物質要素の変位を \vec{u} と書けば、空間のある点でのポテンシャル変化 $\delta\phi$ は、物質要素のポテンシャルが不変に保たれるので、

$$\delta\phi = -\vec{u} \cdot \nabla\phi = \vec{u} \cdot \vec{E} \quad (\text{A1.7})$$

\vec{E} は変化前の一様な電場である。ところで、変形は一様に起こるので、層の下面からの距離 z を使えば、変位 \vec{u} は次のように書き直すことができる。

$$\vec{u} = \frac{z}{h} \vec{\xi} \quad (\text{A1.8})$$

よって、ポテンシャル変化による $\delta\vec{E}$ は、

$$\begin{aligned} \delta\vec{E}_{\text{Potential}} &= -\nabla\delta\phi = -\frac{\vec{\xi} \cdot \vec{E}}{h} \nabla z \\ &= -\frac{\vec{n}}{h} (\vec{\xi} \cdot \vec{E}) \end{aligned} \quad (\text{A1.9})$$

次に回転の効果にうつる。物質が $\delta\vec{\theta}$ 回転した時の変位 \vec{u} は、動径ベクトル \vec{r} を使って次のように書ける。

$$\vec{u} = \delta\vec{\theta} \times \vec{r} \quad (\text{A1.10})$$

両辺の回転をとれば

$$\nabla \times \vec{u} = 2\delta\vec{\theta} \quad (\text{A1.11})$$

よって、結晶軸に対して電場が $\delta\vec{\theta}$ 回転したときの $\delta\vec{E}$ は

$$\begin{aligned} \delta\vec{E}_{\text{Rotation}} &= -\delta\vec{\theta} \times \vec{E} = -(\nabla \times \vec{u}) \times \vec{E} / 2 \\ &= \frac{1}{2h} \vec{E} \times (\vec{n} \times \vec{\xi}) \end{aligned} \quad (\text{A1.12})$$

全体の $\delta\vec{E}$ は、

$$\begin{aligned} \delta\vec{E} &= -\frac{1}{h} \vec{n} (\vec{\xi} \cdot \vec{E}) + \frac{1}{2h} \vec{E} \times (\vec{n} \times \vec{\xi}) \\ &= -\frac{1}{2h} [\vec{n} (\vec{E} \cdot \vec{\xi}) + \vec{\xi} (\vec{E} \cdot \vec{n})] \end{aligned} \quad (\text{A1.13})$$

式(A1.6)と(A1.13)を組み合わせる。

$$\sigma_{ik} n_k \xi_i = \frac{1}{8\pi} (D_i E_k + D_k E_i - \vec{E} \cdot \vec{D} \delta_{ik}) n_k \xi_i \quad (\text{A1.14})$$

これから、電氣的応力テンソル $\sigma_{E,ik}$ がわかる。

$$\sigma_{\mathbf{E},\mathbf{i}\mathbf{k}} = \frac{1}{8\pi} \left(D_{\mathbf{i}} E_{\mathbf{k}} + D_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{i}} - \vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{D}} \delta_{\mathbf{i}\mathbf{k}} \right) \quad (\text{A1, 15})$$

付録2. 一様流中のイオンの周りの速度場についてのHubbard-Onsager方程式の解と並進摩擦係数の数値計算

イオンの並進摩擦係数を計算するためのHubbard-Onsager方程式の解は、Hubbardによって既に、無限級数の形で与えられている[6]。ここでは、まづそれを示した後、彼の方法に随って摩擦係数の数値計算を行なう。

式(4.1.1)を解くために、Hubbardはまづ次のような変数変換を行なった。

$$z = -\frac{r^4}{\alpha}, \quad F(z) = \frac{df}{dr} \quad (A2.1)$$

すると(4.1.1)は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[z^{1/2} \left(\frac{d}{dz} z - a_0 \right) \left(\frac{d}{dz} z - b_0 \right) F(z) \right. \\ \left. - z^{-1/2} \left(\frac{d}{dz} z - a \right) \left(\frac{d}{dz} z - b \right) F(z) \right] = 0 \end{aligned} \quad (A2.2)$$

$$a_0 = -1, \quad b_0 = 1/4$$

$$a = \{1 + [49 + 8(\beta/\alpha)]^{1/2}\} / 8$$

$$b = \{1 - [49 + 8(\beta/\alpha)]^{1/2}\} / 8$$

これを解くと次の解が得られる。

$|z| < 1$ のとき

$$F(z) = \sum C_y z^y \sum D(y, k) z^k \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (A2.3)$$

$$y = 1/2, a, b$$

$$D(y, k+1) = D(y, k) \frac{(y+k+1)(y+k-(1/4))}{(y+k+1-a)(y+k+1-b)} \quad (A2.4)$$

$|z| > 1$ のとき

$$F(z) = \sum C_y z^y \sum D(y, k) z^k \quad (k = 0, -1, -2, \dots) \quad (A2.5)$$

$$y = -1/2, -1, 1/4$$

$$D(y, k) = D(y, k+1) \frac{(y+k+1-a)(y+k+1-b)}{(y+k+1)(y+k-(1/4))} \quad (A2.6)$$

$f(r)$ を求めるには、 $F(z)$ を積分すればよい。

$$f(r) = \int F(z) dr = \frac{(-\alpha)^{1/4}}{4} \int F(z) z^{-3/4} dz \quad (A2.7)$$

積分定数 C_y を求める境界条件は、Stokes則を導く時に利用した時と同じで、式(3.2,

5~7)で与えられる。その条件は $F(z)$ 及び z を使うと次のようになる。

$$f(\infty) = 1 \quad (\text{A2.8})$$

$$f(z_0) = 0 \quad (\text{A2.9})$$

$$F(z_0) = 0 \quad (\text{for stick}) \quad (\text{A2.10})$$

$$F(z_0) + 2z_0 \frac{dF(z_0)}{dz_0} = 0 \quad (\text{for slip}) \quad (\text{A2.11})$$

$$z_0 = -R^4/\alpha \quad (\text{A2.12})$$

(A2.7)の積分を行なった時、積分定数が一つ加わるが(C_0)それを計算するための条件は $z_0 \rightarrow \infty$ の極限で $F(z)$ が収束するという条件である。積分定数が求められれば、 $f(r)$ に於ける $1/r$ の係数から摩擦係数が求められることはStokes則の場合と同様である。漸化式の形では計算に不便であるため、直接計算可能な形に改めて境界条件を適用する。

$$\text{イ. } |z| > 1$$

$$0 = f(z_0)$$

$$= 1 -$$

$$\begin{aligned} & (-\alpha)^{1/4} C_{-1/2} z^{-1/4} \left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^{-k}}{4k+1} \prod_{i=1}^k \frac{8}{(2i-1)(4i+3)} \left(\frac{2i-1}{2} + a \right) \left(\frac{2i-1}{2} + b \right) \right] \\ & - (-\alpha)^{1/4} C_{-1} z^{-3/4} \left[\frac{1}{3} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^{-k}}{4k+3} \prod_{i=1}^k \frac{4}{i(4i+5)} (i+a)(i+b) \right] \end{aligned} \quad (\text{A2.13})$$

$$\begin{aligned} 0 = & C_{-1/2} z^{-1/2} \left[A_1 + \sum_{k=1}^{\infty} A_2 \frac{z^{-k}}{4k+1} \prod_{i=1}^k \frac{8}{(2i-1)(4i+3)} \left(\frac{2i-1}{2} + a \right) \left(\frac{2i-1}{2} + b \right) \right] \\ & + C_{-1} z^{-1} \left[B_1 + \sum_{k=1}^{\infty} B_2 \frac{z^{-k}}{4k+3} \prod_{i=1}^k \frac{4}{i(4i+5)} (i+a)(i+b) \right] \end{aligned} \quad (\text{A2.14})$$

$$A_1 = A_2 = B_1 = B_2 = 1 \quad (\text{for stick})$$

$$A_1 = 0, A_2 = -2k, B_1 = -1, B_2 = -2k-1 \quad (\text{for slip})$$

Π は $i = 1 \sim k$ 、 Σ は $k = 1 \sim \infty$ である。式(A2.8)の条件から $C_0 = 1$ 、収束の条件から $C_{1/4} = 0$ である。 $f(r)$ に於ける $1/r$ の係数は、

$$(1/r \text{ の係数}) = (-\alpha)^{1/2} C_{-1/2} \quad (\text{A2.15})$$

よって、上の級数を十分高次まで計算して連立一次方程式を解けば、摩擦係数を求めることが出来る。

$$\text{ロ. } |z_0| < 1 \text{ の場合}$$

$$0 = f(z_0)$$

$$\begin{aligned}
&= C_0 + \frac{(-\alpha)^{1/4}}{4} \{ C_{1/2} z^{3/4} \left[\frac{4}{3} + \sum \frac{z^k}{(3/4)+k} \prod \frac{((1/2)+i)(i-(3/4))}{((1/2)-a+i)((1/2)-b+i)} \right] \right. \\
&\quad + C_a z^{a+(1/4)} \left[\frac{1}{a+(1/4)} + \sum \frac{z^k}{a+(1/4)+k} \prod \frac{(a+i)(a-(5/4)+i)}{i(a-b+i)} \right] \\
&\quad \left. + C_b z^{b+(1/4)} \left[\frac{1}{b+(1/4)} + \sum \frac{z^k}{b+(1/4)+k} \prod \frac{(b+i)(b-(5/4)+i)}{i(b-a+i)} \right] \right\} \\
&\hspace{15em} (A2.16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &= C_{1/2} z^{1/2} [A_1 + \sum A_2 z^k \prod \frac{((1/2)+i)(i-(3/4))}{((1/2)-a+i)((1/2)-b+i)}] \\
&\quad + C_a z^a [B_1 + \sum B_2 z^k \prod \frac{(a+i)(a-(5/4)+i)}{i(a-b+i)}] \\
&\quad + C_b z^b [D_1 + \sum D_2 z^k \prod \frac{(b+i)(b-(5/4)+i)}{i(b-a+i)}] \\
&\hspace{15em} (A2.17)
\end{aligned}$$

$$A_1 = A_1 = B_1 = B_2 = D_1 = D_2 = 1 \quad (\text{for Stick})$$

$$A_1 = 2, A_2 = 2(k + (1/2)) + 1, B_1 = 2\alpha + 1, B_2 = 2(k + \alpha) + 1,$$

$$D_1 = 2\beta + 1, D_2 = 2(k + \beta) + 1 \quad (\text{for Slip})$$

ここでも \prod は $i = 1 \sim k$ 、 \sum は $k = 1 \sim \infty$ である。

z_0 の絶対値が 1 に押さえられているので、 $z_0 \rightarrow \infty$ の条件二つはそのままの形で適用することは出来ない。解析接続によつて $|z_0| > 1$ に級数を拡張し、 C_v のそれぞれの系列が、 $|z_0| > 1$ と $|z_0| < 1$ とでどのようにつながって行くのかを調べる必要がある。Hubbard は、Barnes の周回積分の方法 で解析接続を行ない、次の二つの条件をえた。

$$\begin{aligned}
0 &= 2^{1/2} C_{1/2} \frac{\Gamma((3/2)-a) \Gamma((3/2)-b)}{\Gamma(3/2) \Gamma(1/4)} (-1)^{-1/4} \\
&\quad + \frac{C_a \Gamma(1+a-b) (-1)^{-a+(1/4)}}{\sin \pi(a-(1/4)) \Gamma(a+1) \Gamma(a-(1/4))} \\
&\quad + \frac{C_b \Gamma(1+b-a) (-1)^{-b+(1/4)}}{\sin \pi(b-(1/4)) \Gamma(b+1) \Gamma(b-(1/4))} \\
&\hspace{15em} (A2.18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &= 1 + C_0 \\
&\quad + \frac{(-\alpha)^{1/4} \pi \Gamma(3/4) \Gamma(-1/2)}{4 \Gamma((3/4)-a) \Gamma((3/4)-b)} [2^{1/2} C_{1/2} \frac{\Gamma((3/2)-a) \Gamma((3/2)-b)}{\Gamma(3/2) \Gamma(1/4)} (-1)^{-3/4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{C_a \Gamma(1+a-b) (-1)^{-a-(1/4)}}{\sin \pi (a+(1/4)) \Gamma(a+1) \Gamma(a-(1/4))} \\
& + \frac{C_b \Gamma(1+b-a) (-1)^{-b-(1/4)}}{\sin \pi (b+(1/4)) \Gamma(b+1) \Gamma(b-(1/4))}] \quad (A2.19)
\end{aligned}$$

(A2.18)の条件がFの収束、(A2.19)が $f(\infty) = 1$ の条件である。解析接続の式からは又 $f(r)$ に於ける $1/r$ の係数を知ることが出来る。

$$(1/r \text{ の係数}) = -\frac{8}{3} \left(\frac{1}{2} - a \right) \left(\frac{1}{2} - b \right) (-\alpha)^{1/2} C_{1/2} \quad (A2.21)$$

こうして、 $|z_0| < 1$ の場合と同様に摩擦係数を計算することができる。

では次に、並進摩擦係数の数値計算を行なう。電気伝導度の測定は、通常1000Hz程度の比較的遅い交流電場で行なわれる。従って摩擦係数の計算は $\omega \rightarrow 0$ の極限で行なう。Hubbardも、摩擦係数の数値計算を行なっているが、彼は級数が収束するのに十分な次数の計算を行なっていないため、定性的に間違った結果を与えている部分もある。よって、ここでは、十分高次まで計算した結果をしめす。このような、摩擦係数の再計算は、Felderhof[62]によっても行なわれている。

各イオン半径に於ける摩擦係数の数値を示す前に、点電荷に対する摩擦係数を計算しよう。 $|z_0| \rightarrow 0$ の極限での摩擦係数はイオン表面での境界条件によらず、次のようになる。

$$\begin{aligned}
\zeta_T &= \frac{32 \Gamma(3/2) \Gamma(1/4) \Gamma((3/4)-a) \Gamma((3/4)-a)}{2^{1/2} \Gamma(3/4) \Gamma(-1/2) \Gamma((3/2)-a) \Gamma((3/2)-b)} \\
&\times \frac{\eta^0 \alpha^{1/4}}{1 - [\sin \pi (a-(1/4)) / \sin \pi (a+(1/4))]} \quad (A2.22)
\end{aligned}$$

$\omega \rightarrow 0$ にすると

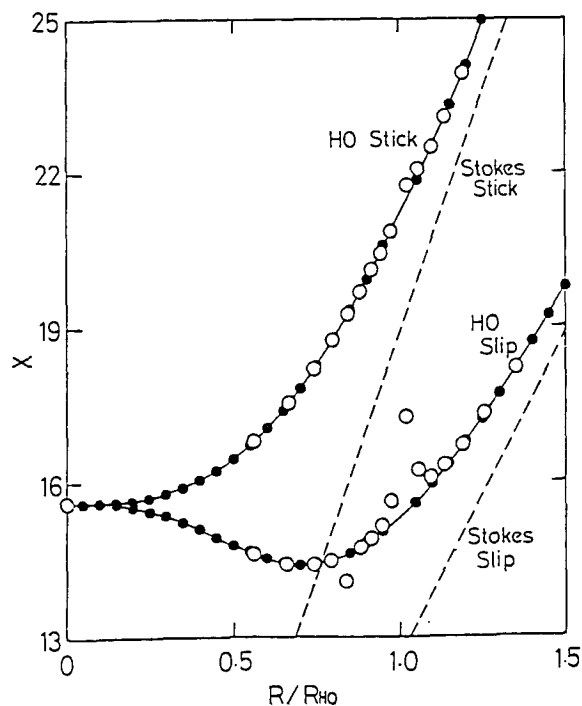
$$\zeta_{T, \text{point}} = 15.604 \eta^0 R_{HO} \quad (A2.23)$$

ここで、ガンマ関数の値は関数表[63]のものを用了。式(A2.23)の値は、Hubbardによる値およびFelderhofによる再計算値(15.624 $\eta^0 R_{HO}$)とは違っている。これは計算方法の違いによるものと思われる。Hubbardの値を用いた場合、我々の、有限のイオン半径の場合の摩擦係数の計算結果の外挿値との不一致が大きくなるので、以後は我々の計算結果を採用する。

各イオン半径に於ける摩擦係数は次の手順に随って、マイクロ・コンピュータで計算した。摩擦係数は(4.1.6)の形で与えられるので、 x を計算すれば溶媒の性質によらない形で表現することが出来る。それには、式(A2.15)、(A2.21)で分かるように、

連立方程式を解いて C_v を求めればよい。ところが、 C_v のそれぞれの係数は z_0 に関する無限級数になっているため、この級数の計算を何次まで行なうかによって計算の精度が大きく左右される。そこでまず、 $k=1$ で級数を打ち切った時の x を求め、次に $k=2$ で打ち切った時の x を求める。そして二つの x の差をみる。同様に k を順々に大きくして行き、 $k=n-1$ の時と $k=n$ の時とで x の値の差が 10^{-4} を越えなくなった時、その x を結果として採用した。

こうして求めた x を図A2.1に示す。図A2.1に於て、白丸がHubbardによる計算値、黒丸が我々の結果である。我々は、実際には、図にプロットしたよりも狭い間隔で計算を行なった。特にSlip条件の場合に、Hubbardの計算値には $R/R_{HO}=1$ 付近に顕著な極大が見られ、級数が収束するのに十分な計算を行なっていないことが明らかである。我々の計算結果は、 $R/R_{HO}=1$ 付近には特異点をもたず、十分な次数の計算が行なえている。



図A2.1. Hubbard-Onsager理論による無次元の並進摩擦係数。○はHubbardによる計算結果。●は我々の計算結果。

付録3. 二つの誘電緩和時間を持つ系に対するHubbard-Onsager理論の拡張

混合溶媒系では一般に成分の数に対応して複数の誘電緩和時間が現われる。しかし、Hubbard-Onsager理論の表式は誘電緩和時間が一つの場合にしか書き下されていない。そこで、理論の拡張を行なう必要がある。ここでは二つの誘電緩和時間を持つ系に対するHubbard-Onsager理論の表式を求める。このような理論の拡張が可能なことは、既にFelderhof[47]によって指摘されているが、未だ正確な表式は書き下されていないかった。

ここで取扱う系は、複素誘電率が次のようなDebyeの式の重ね合せで表わされる系である。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_c}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_2} \quad (\text{A3.1})$$

この場合、遅い緩和過程、速い緩和過程それぞれに対する配向分極を定義することができ、全体の配向分極 \vec{P} はその重ね合せになる。

$$\vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 \quad (\text{A3.2})$$

静的分極率は

$$\chi_1 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_c}{4\pi}, \quad \chi_2 = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_{\infty}}{4\pi} \quad (\text{A3.3})$$

それぞれの過程のPolarization Deficiencyも分極と分極率から定義出来るが、全体のPolarization Deficiencyはその重ね合せになる。

$$\vec{P}^* = \vec{P}^*_{\cdot 1} + \vec{P}^*_{\cdot 2} = (\chi_1 \vec{E} - \vec{P}_1) + (\chi_2 \vec{E} - \vec{P}_2) \quad (\text{A3.4})$$

これだけの事が分かれば、3.7節で見たのと全く同じ方法で \vec{P}^* を \vec{v} の関数として表わすことが出来る。

まず、式(3.7.19)に対応する式は次のようになる。

$$\frac{\vec{P}^*_{\cdot 1}}{\tau_1} = \frac{\partial \vec{P}_1}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_1 + \frac{1}{2} \vec{P}_1 \times (\nabla \times \vec{v}) \quad (\text{A3.5})$$

$$\frac{\vec{P}^*_{\cdot 2}}{\tau_2} = \frac{\partial \vec{P}_2}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_2 + \frac{1}{2} \vec{P}_2 \times (\nabla \times \vec{v}) \quad (\text{A3.6})$$

3.7節と同様に周期電場を仮定して線形化を行なう。

$$\frac{\vec{P}^*_{\cdot 1}}{\tau_1} = i\omega \vec{P}_1 + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{P}_{01} + \frac{1}{2} \vec{P}_{01} \times (\nabla \times \vec{v}) \quad (\text{A3.7})$$

$$\frac{\vec{P}^*_{\cdot 2}}{\tau_2} = i \omega \vec{P}_2 + (\vec{\nabla} \cdot \nabla) \vec{P}_{02} + \frac{1}{2} \vec{P}_{02} \times (\nabla \times \vec{\nabla}) \quad (A3.8)$$

但し、

$$\vec{P}_{01} = \chi_1 \vec{E}_0, \vec{P}_{02} = \chi_2 \vec{E}_0 \quad (A3.9)$$

\vec{E}_0 はCoulomb場である。ここで、Polarization Deficiencyの回転と発散とを求める。全体のそれは、それぞれの重ね合せである。再びMaxwellの関係式(3.7.7~9)を用いると次の関係が得られる。その場合、式(3.7.7)の P^* には全体の \vec{P}^* を入れなければならないことに注意する。

$$\nabla \times \vec{P}^*_{\cdot 1} = - \nabla \times \vec{P}_1, \quad \nabla \times \vec{P}^*_{\cdot 2} = - \nabla \times \vec{P}_2 \quad (A3.10)$$

$$\nabla \cdot \vec{P}^*_{\cdot 1} = - \nabla \cdot \vec{P}_1 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_c}{\epsilon_0} \nabla \cdot \vec{P}^* \quad (A3.11)$$

$$\nabla \cdot \vec{P}^*_{\cdot 2} = - \nabla \cdot \vec{P}_2 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \nabla \cdot \vec{P}^* \quad (A3.12)$$

これから \vec{P}^* の回転、発散を計算する。

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{P}^* &= \frac{\tau_1}{1 + i \omega \tau_1} \nabla \times [(\vec{\nabla} \cdot \nabla) \vec{P}_{01} + \frac{1}{2} \vec{P}_{01} \times (\nabla \times \vec{\nabla})] \\ &+ \frac{\tau_2}{1 + i \omega \tau_2} \nabla \times [(\vec{\nabla} \cdot \nabla) \vec{P}_{02} + \frac{1}{2} \vec{P}_{02} \times (\nabla \times \vec{\nabla})] \end{aligned} \quad (A3.13)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{P}^* &= \frac{\epsilon_0 (1 + i \omega \tau_2) \tau_1}{\gamma} \nabla \cdot [(\vec{\nabla} \cdot \nabla) \vec{P}_{01} + \frac{1}{2} \vec{P}_{01} \times (\nabla \times \vec{\nabla})] \\ &+ \frac{\epsilon_0 (1 + i \omega \tau_1) \tau_2}{\gamma} \nabla \cdot [(\vec{\nabla} \cdot \nabla) \vec{P}_{02} + \frac{1}{2} \vec{P}_{02} \times (\nabla \times \vec{\nabla})] \end{aligned} \quad (A3.14)$$

$$\gamma = \epsilon_0 + i \omega \epsilon_1 \tau_1 - \omega^2 \epsilon_\infty \tau_1 \tau_2 + i \omega (\epsilon_0 - \epsilon_c + \epsilon_\infty) \tau_2 \quad (A3.15)$$

この式を使って以前と同様に式(3.7.17)を $f(r)$ に関する方程式に改める。計算を行なうと緩和時間が二つの場合も式(4.1.1)に帰着する。但し、 α 、 β の定義は次のように改める必要がある。

$$\alpha = \frac{e^2}{16 \pi \eta^0 \epsilon_0^2} \left[\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_c) \tau_1}{1 + i \omega \tau_1} + \frac{(\epsilon_c - \epsilon_\infty) \tau_2}{1 + i \omega \tau_2} \right] \quad (A3.16)$$

$$\beta = \frac{e^2}{16\pi\eta^0\varepsilon_0\gamma} \left[(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)(1 + i\omega\tau_2)\tau_1 + (\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)(1 + i\omega\tau_1)\tau_2 \right] \quad (\text{A3.17})$$

さて R_{HO} は $\omega \rightarrow 0$ の極限に於ける α 及び β の 4 乗根であるから、次のようになる。

$$R_{\text{HO}} = \left\{ \frac{e^2}{16\pi\eta^0\varepsilon_0^2} \left[(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)\tau_1 + (\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)\tau_2 \right] \right\}^{1/4} \quad (\text{A3.18})$$

即ち、Hubbard-Onsager理論を二つの誘電緩和時間を持つ系に拡張するには、 R_{HO} の定義を変えるだけで、摩擦係数の数値は誘電緩和時間が一つの場合と同じであることが分かった。

謝 辞

研究を遂行するにあたって、常に指導と助言をいただいた、京都大学理学部の廣田襄教授ならびに中原勝助教授に感謝の意を表します。また、多くの刺激的な議論をしていただいた、京都大学理学部化学教室物理化学研究室、及び金属物性学研究室の方々にも感謝します。

参考文献

- [1] P. Debye and E. Hückel, Phys. Z. 24, 185 (1923). (邦訳 「化学の原典 II - 2 電解質の溶液化学」 日本化学会編、第5章)
- [2] L. Onsager, Phys. Z. 28, 277 (1927).
- [3] J. Mayer, J. Chem. Phys. 18, 1426 (1950).
- [4] P. Résibois and N. Hasselle-Schuemans, Adv. Chem. Phys. 11, 159 (1967)
- [5] J. Hubbard and L. Onsager, J. Chem. Phys. 67, 4850 (1977).
- [6] J. Hubbard, J. Chem. Phys. 68, 1649 (1978).
- [7] R. M. Fuoss and F. Accascina, "Electrolytic Conductance", (Interscience, New York, 1959).
- [8] R. M. Fuoss and L. Onsager, J. Phys. Chem. 61, 668 (1957)
- [9] H. Shimizu, J. Chem. Phys. 43, 2453 (1965).
- [10] R. G. Gordon, J. Chem. Phys. 43, 1307 (1965).
- [11] A. Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism", (Oxford University Press, London, 1968) Chap. 8.
- [12] Y. Masuda and H. Yamatera, J. Phys. Chem. 87, 5339 (1983).
- [13] Y. Masuda and H. Yamatera, J. Phys. Chem. 88, 3425 (1984).
- [14] Y. Masuda, M. Sano, and H. Yamatera, J. Chem. Soc. Faraday 1, 81, 127 (1985).
- [15] Y. Masuda, M. Sano, and H. Yamatera, J. Phys. Chem. 89, 3086 (1985).
- [16] 清山日出男 「修士論文」(京都大学、1988)
- [17] A. Adachi, H. Kiyoyama, M. Nakahara, Y. Masuda, H. Yamatera, A. Shimizu, and Y. Taniguchi, J. Chem. Phys. 90, 392 (1989).
- [18] G. Jones and M. Dole, J. Am. Chem. Soc. 51, 2951 (1929).
- [19] M. Dole, J. Phys. Chem. 88, 6468 (1984).
- [20] H. Falkenhagen and M. Dole, Phys. Z. 30, 611 (1929).
- [21] H. Falkenhagen, Phys. Z. 32, 745 (1931).
- [22] H. Falkenhagen and E. L. Vernon, Philos. Mag. 14, 537 (1932).
- [23] H. Falkenhagen and G. Kelbg, Z. Electrochem. 56, 834 (1952).
- [24] W. M. Cox and J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. A145, 486 (1938).
- [25] R. W. Gurney, "Ionic Processes in Solution", (McGraw-Hill, New York,

- 1953). (邦訳 「イオン溶液論」 菊池真一、鈴木伸 訳、産業図書、1966)
- [26] 恒藤敏彦 「流体力学と弾性体」 (岩波書店、東京、1983)
- [27] 今井 功 「流体力学 (前編)」 (裳華房、東京、1973)
- [28] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, 「流体力学」 竹内 均 訳 (東京図書、東京、1970、原著 1954) 第2章
- [29] G. G. Stokes, Trans. Camb. Phil. Soc. 9, 8 (1850).
- [30] A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig), 19, 289 (1906); 34, 591 (1911)
- [31] A. Einstein, "Investigation on the Theory of the Brownian Movement", R. Fruth, ed., A. D. Cowper, trans., (Dover, New York, 1956).
- [32] A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig). 17, 549 (1905).
- [33] 戸田盛和、松田博嗣、樋渡保秋、和達三樹 「液体の構造と物性」 (岩波書店、東京、1976)
- [34] B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 53, 3813 (1970).
- [35] P. Debye, "Polar Molecules", (Cheical Catalog Company, New York, 1929) (邦訳 「有極性分子」 中村輝太郎 訳、講談社、東京)
- [36] P. Walden, Z. Phys. Chem. 55, 207 (1906).
- [37] M. Born, Z. Phys. 1, 221 (1920).
- [38] R. M. Fuoss, Proc. Natl. Acad. Sci. (U. S.) 45, 809 (1959).
- [39] R. H. Boyd, J. Chem. Phys. 35, 1281 (1961); 39, 2376 (1963).
- [40] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 38, 1603 (1963).
- [41] M. Nakahara, T Török, N. Takisawa, and J. Osugi, J. Chem. Phys. 76, 5145 (1982).
- [42] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 38, 1605 (1963).
- [43] T.-W. Nee and R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 52, 6353 (1970).
- [44] G. van der Zwan and J. T Hynes, J. Chem. Phys. 76, 2993 (1982).
- [45] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 52, 3625 (1970).
- [46] G. J. Clark, J. Phys. Chem. 65, 1403 (1976).
- [47] B. U. Felderhof, Mol. Phys. 48, 1003 (1983).
- [48] P. G. Stiles, J. B. Hubbard, and R. F. Kayser, J. Chem. Phys. 77, 6189 (1982).
- [49] B. U. Felderhof, Mol. Phys. 48, 1283 (1983).

- [50] D. F. Evans, T. Tominaga, J. B. Hubbard, and P. G. Wolynes, J. Phys. Chem. 83, 2669 (1979).
- [51] N. Takisawa, J. Osugi, and M. Nakahara, J. Chem. Phys. 85, 3582 (1981)
- [52] N. Takisawa, J. Osugi, and M. Nakahara, J. Phys. Chem. 77, 4717 (1982)
- [53] N. Takisawa, J. Osugi, and M. Nakahara, J. Phys. Chem. 78, 2591 (1983)
- [54] M. Nakahara, M. Zenke, M. Ueno, and K. Shimizu, J. Phys. Chem. 83, 280 (1985).
- [55] M. Nakahara, M. Zenke, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 493 (1987).
- [56] H. S. Frank and W. Y. Wen, Disc. Faraday Soc. 24, 133 (1957).
- [57] R. L. Kay, in "Water" F. Franks, ed. (Plenum, New York, 1973) Vol. 3, Chap. 4.
- [58] 建壁徳明 「修士論文」 (京都大学、1988)
- [59] J. T. Hynes, R. Kapral, and M. Weinberg, J. Chem. Phys. 70, 1465 (1979).
- [60] W. Sung and G. Stell J. Chem. Phys. 80, 3350 (1984).
- [61] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, 「電磁気学」井上健男、安河内昂、佐々木健 訳 (東京図書、東京、1962、原著 1959) 第2章
- [62] B. U. Felderhof, Mol. Phys. 49, 449 (1983).
- [63] 林 桂一 (森口繁一増補) 「高等関数表」 (岩波書店、東京、1967)

計算に使用した物性値及びその出典

- A 1 . イオン及び中性分子の半径
- A 2 . 溶媒の物性
- A 3 . 拡散係数
- A 4 . 極限モル電気伝導度
- A 5 . 回転相関時間
- A 6 . 粘度 B 係数

A1. Radii of ions and molecules.

Table A1.1. Ionic Radii.^{a, b)}

Ion	R (Å)	Ion	R (Å)	Ion	R (Å)
Li ⁺	0.60	Me ₄ N ⁺	3.47	Cl ⁻	1.81
Na ⁺	0.95	Et ₄ N ⁺	4.00	Br ⁻	1.95
K ⁺	1.33	Pr ₄ N ⁺	4.52	I ⁻	2.16
Rb ⁺	1.48	Bu ₄ N ⁺	4.94		
Cs ⁺	1.69				

a) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", (Cornell University Press, Ithaca, 1960).

b) R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", (Butterworths, London, 1959).

Table A1.2. van der Waals Volumes.^{a)}

Molecule	V_W (cm ³ mol ⁻¹)	Molecule	V_W (cm ³ mol ⁻¹)
MeOH	21.7	CCl ₄	51.4
acetone	39.0	Me ₃ EtC	68.2
acetonitrile	28.5	Et ₄ C	98.9
formamide	25.5	n-dodecane	129.6
nitromethane	30.5		
chlorobenzene	57.8		
nitrobenzene	62.6		

a) A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).

Table A1.3. van der Waals radii.^{a,b)}

Molecule	R_W (Å)	Molecule	R_W (Å)
Ar	1.88	Me ₄ Sn	3.40
Kr	2.02	Et ₄ Sn	3.55
Xe	2.16	Pr ₄ Sn	3.94
CH ₄	1.89	Bu ₄ Sn	4.26

a) A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).

b) D. F. Evans, T. Tominaga, and C. Chan, J. Solut. Chem. 8, 461 (1979).

A2 Physical properties of solvents.

Table A2.1. Physical properties of various solvents at 25 °C and 1 bar.^{a)}

Solvent	η^0 (cP)	ϵ_0	ϵ_∞	τ_D (ps)	R_{HO}^0 (Å)
water	0.890	78.3	5.2	8.2	1.50
methanol	0.551	32.6	5.6	47.7	3.17
ethanol ^{b)}	1.087	24.3	4.4	170	3.94
1-propanol ^{c)}	1.97	20.4	3.9	340	4.21
acetone	0.303	20.6	1.9	3.1	2.13
acetonitrile	0.341	36.0	2.0	3.9	1.93
formamide	3.130	109.5	3.0	39.0	1.48
NMF ^{d)}	1.65	182.4	10	172	2.23

a) D. F. Evans, T. Tominaga, J. B. Hubbard, and P. G. Wolynes, J. Phys. Chem. 83, 3669 (1979).

b) See references in Tab. A2.4.

c) See references in Tab. A2.5.

d) N-methylformamide; S. J. Bass, W. I. Nathan, R. M. Meighan, and R. H. Cole, J. Phys. Chem. 68, 509 (1964).

Table A2.2. Physical properties of acetonitrile at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	η^0 (cP)	ϵ_0	R_{HO} (Å) ^{b)}
0	0.444	40.09	1.88
10	0.398	38.37	1.90
20	0.359	36.74	1.92

a) J. Barthel, R. Wachter, and H.-J. Gores, in "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. by B. E. Conway and J. O'M. Bockris, (Plenum, New York, 1979), Vol. 13, Chap. 1.

b) ϵ_∞ and τ_D/η^0 are assumed to be independent of temperature.

Table A2.3. Physical properties of methanol at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	η^0 (cP) ^{b)}	ϵ_0	ϵ_∞	τ_D (ps)	R_{HO} (Å)
-25	1.240	44.4	6.9	186	3.383
0	0.791	37.7	6.4	95	3.32
30	0.505	31.9	6.0	47	3.23

a) D. Bertolini, M. Cassettari, and G. Salvetti, J. Chem. Phys. 78, 365 (1983).

b) J. Barthel, R. Wachter, and H.-J. Gores, in "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. by B. E. Conway and J. O'M. Bockris, (Plenum, New York, 1979), Vol. 13, Chap. 1.

Table A2.4. Physical properties of ethanol at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	η^o (cP) ^{b)}	ϵ_0	ϵ_∞	τ_D (ps)	R_{HO} (Å)
5	1.620	27.6	4.2	318	4.08
15	1.324	25.9	4.4	236	4.02
25	1.094	24.4	4.5	170	3.93

a) D. Bertolini, M. Cassettari, and G. Salvetti, J. Chem. Phys. 78, 365 (1983).

b) J. Barthel, R. Wachter, and H.-J. Gores, in "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. by B. E. Conway and J. O'M. Bockris, (Plenum, New York, 1979), Vol. 13, Chap. 1.

Table A2.5. Physical properties of 1-propanol at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	η^o (cP) ^{b)}	ϵ_0	ϵ_∞	τ_D (ps)	R_{HO} (Å)
10	2.84	22.6	3.9	550	4.25
25	1.97	20.4	3.9	340	4.21

a) D. Bertolini, M. Cassettari, and G. Salvetti, J. Chem. Phys. 78, 365 (1983).

b) J. Barthel, R. Wachter, and H.-J. Gores, in "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. by B. E. Conway and J. O'M. Bockris, (Plenum, New York, 1979), Vol. 13, Chap. 1.

Table A2.6. Physical properties of water at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	η° (cP)	ϵ_0	ϵ_∞	τ_D (ps)	R_{HO} (Å)
0	1.787	88.3	4.46	17.9	1.49
10	1.306	84.1	4.1	12.6	1.50
20	1.002	80.4	4.23	9.3	1.50
30	0.798	76.8	4.2	7.2	1.50
40	0.653	73.2	4.16	5.8	1.51

a) N. Takisawa, J. Osugi, and M. Nakahara, J. Phys. Chem. 76, 5145 (1982).

Table A2.7. Physical properties of heavy water at various temperatures at 1 bar.

Temp. (°C)	η° (cP) ^{a)}	ϵ_0 ^{b)}	ϵ_∞ ^{c)}	τ_D (ps) ^{c)}	R_{HO} (Å)
10	1.668	83.8	4.35	16.0	1.49
20	1.248	79.9	4.00	11.9	1.51
40	0.785	72.8	3.45	7.3	1.54

a) R. Hardy and R. Cottingham, J. Res. Natl. Bur. Std. (U. S.) 42, 573 (1949).

b) G. A. Vidulich, D. F. Evans, and R. L. Kay, J. Phys. Chem. 71, 657 (1967).

c) E. H. Grant and R. Shack, Trans. Faraday Soc. 65, 1519 (1968).

Table A2.8. Physical properties of formamide at various temperatures at 1 bar.

Temp. (°C)	η° (cP) ^{a)}	ϵ_0 ^{b)}	τ_D (ps) ^{b)}	R_{HO} (Å) ^{c)}
25	3.40	108.2	39	1.47
35	2.68	106.3	31	1.48
45	2.17	101.4	28	1.54

a) "Kagakubinran (Handbook of Chemistry)", ed. by the Chemical Society of Japan (Maruzen, Tokyo, 1984).

b) S. J. Bass, W. I. Nathan, R. M. Meighan, and R. H. Cole, J. Phys. Chem. 68, 509 (1964).

c) ϵ_{∞} is assumed to be independent of temperature.

Table A2.9. Physical properties of N-methylacetamide at various temperatures at 1 bar.

Temp. (°C)	η° (cP) ^{a)}	ϵ_0 ^{b)}	τ_D (ps) ^{b)}	R_{HO} (Å) ^{c)}
35	3.385	172	327	2.22
55	2.152	144	173	2.21

a) P. T. Thompson, M. Durbane, J. T. Turner, and R. H. Wood, J. Solut. Chem. 9, 955 (1980).

b) S. J. Bass, W. I. Nathan, R. M. Meighan, and R. H. Cole, J. Phys. Chem. 68, 509 (1964).

c) ϵ_{∞} (= 10) is assumed to be independent of temperature.

Table A2.10. Physical properties of acetone at various pressures at 30 °C.^{a)}

Press. ²⁾ (kg/cm ²)	η^0 (cP)	ϵ_0	R_{HO} (Å) ^{b)}
1	0.295	20.25	2.14
260	0.355	21.01	2.12
520	0.407	21.61	2.11
780	0.457	22.11	2.10
1040	0.504	22.54	2.09
1560	0.607	23.28	2.07
2070	0.713	23.88	2.06

a) E. Inada, Rev. Phys. Chem. Jpn. 48, 78 (1978).

b) ϵ_∞ and τ_D/η^0 are assumed to be independent of temperature and pressure.

Table A2.11. Physical properties of methanol at various pressures at 25 °C.

Press. (bar)	η^0 (cP) ^{a)}	ϵ_0 ^{b)}	R_{HO} (Å) ^{c)}
1	0.544	32.65	3.16
500	0.668	34.37	3.15
1000	0.800	35.62	3.12
1500	0.923	36.68	3.10
2000	1.037	37.58	3.09

a) J. D. Isdale, A. J. Easteal, and A. Woolf, Int. J.

Thermophys. 6, 439 (1985).

b) K. R. Spinivasan and R. L. Kay, J. Solut. Chem. 4, 299

(1975).

c) ϵ_∞ and τ_D/η^0 are assumed to be independent of pressure.

Table A2.12. Physical properties of water at various pressures at 25 °C.^{a)}

Press. ²⁾ (kg/cm ²)	η° (cP)	ϵ_0	τ_D (ps)	R_{HO}° (Å)
1	0.890	78.5	8.37	1.51
250	0.885	79.4	7.9	1.49
500	0.883	80.2	7.54	1.47
750	0.884	81.1	7.31	1.45
1000	0.886	81.9	7.18	1.44

a) M. Nakahara, T. Török, N. Takisawa, and J. Osugi,
J. Chem. Phys. 76, 5145 (1982).

Table A2.13. Physical properties of methanol-water mixtures at 25 °C and 1 bar.^{a)}

MeOH (mol%)	η° (cP) ^{b)}	ϵ_0	ϵ_{∞}	τ_D (ps)	R_{HO} (Å)
0	0.890	78.3	5.2	8.2	1.50
50	1.320	49.6	4.1	31.6	2.12
70	0.980	42.2	5.3	42.6	2.54
90	0.696	36.1	6.2	53.3	3.00
100	0.544	32.8	6.1	52.9	3.24

a) D. Bertorini, M. Cassetti, and G. Salvetti, J. Chem. Phys. 78, 365 (1983).

b) J. D. Isdale, A. J. Easteal, and A. Woolf, Int. J. Thermophys. 6, 439 (1985).

Table A2.14. Physical properties of ethanol-water mixtures at 25 °C and 1 bar.^{a)}

EtOH (mol%)	η° (cP) ^{b)}	ϵ_0 ^{c)}	ϵ_C	ϵ_{∞}	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	R_{HO}° (Å)
0	0.890	78.5	78.5	5.5	-	8.4	1.51
20	2.354	55.8	53.3	5.4	124	22	1.70
30	2.334	47.7	35.7	4.7	111	25	2.06
40	2.163	41.4	28.2	4.8	101	31	2.25
50	1.952	36.7	20.7	4.7	100	33	2.47
60	1.750	33.0	16.2	5.0	111	40	2.73
70	1.565	30.3	10.1	5.0	118	48	3.03
80	1.401	28.1	7.4	4.6	132	60	3.31
100	1.087	24.3	4.4	4.4	170	-	3.93

a) D. E. Buck, U. S. Govt. Res. Develop. Rept. 40, 59 (1965).

b) R. L. Kay and T. L. Broadwater, J. Solut. Chem. 5, 57 (1976).

c) G. Åkerlöf, J. Am. Chem. Soc. 54, 4125 (1932).

Table A2.15. Physical properties of dioxane-water mixtures at 25 °C and 1 bar.

Dioxane (wt%)	η° (cP) ^{a)}	ϵ_0	ϵ_C	ϵ_{∞}	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	$R_{HO}(\text{\AA})$
0 ^{b)}	0.890	78.5	-	5.5	8.3	-	1.50
14.2 ^{b)}	1.167	68.7	-	5.0	9.5	-	1.50
24.9 ^{b)}	1.395	58.0	-	4.7	11.1	-	1.55
33.2 ^{b)}	1.574	47.9	-	4.4	12.7	-	1.63
45.2 ^{b)}	1.815	39.1	-	4.0	14.3	-	1.70
55.7 ^{c)}	1.969	31.2	5.5	3.6	21.0	2.3	1.90
68.0 ^{c)}	1.958	21.4	5.2	3.2	24.0	2.7	2.12
76.5 ^{c)}	1.806	14.2	4.8	3.0	23.5	2.9	2.31

a) R. L. Kay and T. L. Broadwater, *Electrochim. Acta* 16, 667 (1971).

b) J. B. Hasted, G. H. Haggis, and P. Hutton, *Trans. Faraday Soc.* 47, 577 (1951).

c) S. K. Garg and C. P. Smyth, *J. Chem. Soc.* 43, 2959 (1965).

A3. Diffsion Constants.

Table A3.1. Self diffsion constants in pure liquids at 25 °C and 1 bar.^{a,b)}

Liquid	$\eta^\circ(\text{cp})^{\text{c)}$	$D (10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$	Liquid	η°	D
water	0.891	2.51	nitromethane	0.632	2.10
MeOH	0.555	2.48	chiorobenzene	0.755	1.80
acetone	0.304	4.0	nitrobenzene	1.830	0.72
CCl_4	0.923	1.4			

a) D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys. 49, 5416 (1968).

b) D. E. O'Reilly and E. M. Peterson, J. Chem. Phys. 55, 2155 (1971).

c) "JSME Data Book: Thermophysical Properties of Fluids", ed. by the Japan Society of Mechanical Engineers (JSME, Tokyo, 1983)

Table A3.2. Diffusion constants of neutral molecules in carbone tetrachloride and methanol at 25 °C and 1 bar.^{a)}

Molecule	D (10^{-5} cm ² s ⁻¹)		Molecule	D (10^{-5} cm ² s ⁻¹)	
	CCl ₄	MeOH		CCl ₄	MeOH
Ar	3.79	-	Et ₄ C	-	1.87
Kr	2.86	3.63	Me ₄ Sn	1.22	2.06
Xe	2.50	2.92	Et ₄ Sn	1.06	1.66
CH ₄	3.08	4.55	Pr ₄ Sn	0.83	1.38
CCl ₄	1.30	2.25	Bu ₄ Sn	0.70	1.18

a) D. F. Evans, T. Tominaga, H. T. Davis, and C. Chen,
J. Chem. Phys. 74, 1298 (1981).

A4. Limiting ionic conductances.

Table A4.1. Limiting ionic conductances of monovalent ions in various solvents at 25 °C and 1 bar.^{a)}

Solvent	MeOH ^{b)}	acetone ^{c)}	AN ^{d)}	FA ^{e)}	NMF ^{f)}
η° (cp)	0.5513	0.303	0.3409	3.31	1.65
Li ⁺	39.55	-	69.3	9.03	-
Na ⁺	45.17	77.49	76.9	10.10	21.56
K ⁺	52.44	78.74	83.6	12.75	22.13
Cs ⁺	60.83	83.52	87.3	13.87	24.59
Me ₄ N ⁺	68.73	96.93	94.5	13.41	35.46
Et ₄ N ⁺	60.50	89.49	84.8	11.03	26.19
Pr ₄ N ⁺	46.08	75.09	70.3	8.12	13.94
Bu ₄ N ⁺	38.94	66.40	61.4	6.83	10.3
Cl ⁻	52.36	121.2	-	17.12	19.7
Br ⁻	56.45	118.94	100.7	17.17	21.56
I ⁻	62.78	117.99	102.4	16.73	22.76

a) For water, EtOH, and 1-PrOH, see Tabs. A4.11, 6, and 5, respectively.

b) R. L. Kay and D. F. Evans, J. Phys. Chem. 70, 2325 (1966).

c) D. F. Evans, J. Thomas, J. A. Nodas, and M. A. Matesich, J. Phys. Chem. 75, 1714 (1971).

d) Acetonitrile; C. H. Springer, J. F. Coetzee, and R. L.

Kay, J. Phys. Chem. 73, 471 (1969).

e) Formamide; J. Thomas and D. F. Evans, J. Phys. Chem. 74, 3812 (1970).

f) N-methylformamide; R. D. Singh and R. Gopal, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 2088 (1972).

Table A4.2. Limiting ionic conductances of tetramethyl- and tetraethylammonium ions in acetonitrile at various temperature at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	-5	5	15	25
η^0 (cP)	0.471	0.420	0.378	0.343
Me_4N^+	69.00	77.24	85.75	94.45
Et_4N^+	62.06	69.56	77.30	85.23

a) J. Barthel, U. Ströder, L. Iberl, and H. Hammer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 636 (1982).

Table A4.3. Limiting ionic conductances of monovalent ions in methanol at various temperatures at 1 bar ^{a)}

Temp. (°C)	-15	-5	5	15	25
η° (cP)	1.026	0.860	0.729	0.625	0.541
Na ⁺	23.07	27.74	32.97	38.72	45.05
K ⁺	27.21	32.67	38.68	45.25	52.42
Me ₄ N ⁺	38.19	44.97	52.33	60.22	68.68
Pr ₄ N ⁺	24.77	29.46	34.61	40.15	46.15
Bu ₄ N ⁺	20.62	24.61	29.01	33.77	38.94
Cl ⁻	28.07	33.34	39.12	45.46	52.36
Br ⁻	30.63	36.30	42.48	49.25	56.60
I ⁻	34.29	40.55	47.34	54.75	62.74

a) J. Barthel, M. Krell, L. Iberl, and F. Feuerlein,
J. Electroanal. Chem. 214, 485 (1986).

Table A4.4. Limiting ionic conductances of monovalent ions in ethanol at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	-5	5	15	25
η° (cP)	2.006	1.620	1.324	1.094
Na ⁺	10.85	13.52	16.64	20.23
K ⁺	12.48	15.57	19.18	23.34
Cs ⁺	14.47	17.91	21.89	26.43
Pr ₄ N ⁺	12.59	15.57	19.01	22.93
Br ⁻	12.94	16.02	19.65	23.88
I ⁻	14.84	18.29	22.31	26.99

a) J. Barthel, R. Neueder, F. Fererlein, F. Strasser, and L. Iberl, J. Solut. Chem. 12, 449 (1983).

Table A4.5. Limiting ionic conductances of monovalent ions in 1-propanol at 25 °C and at 10 °C at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	25	10		25	10
η° (cP)	2.840	1.967		2.840	1.967
Na^+	7.16	10.60	Pr_4N^+	8.56	12.58
K^+	8.37	12.37	Bu_4N^+	7.54	10.97
Rb^+	8.77	12.87	Br^-	8.31	12.05
Et_4N^+	10.50	15.29	I^-	9.51	13.70

a) J. Barthel, R. Wachter, G. Schmeer, and H. Hilbninger,
J. Solut. Chem. 15, 531 (1986).

Table A4.6. Limiting ionic conductances of some ions in water at various temperatures at 1 bar.

A. Alkali metal, tetraalkylammonium, and halide ions.^{a)}

Temp. (°C)	10	25	45
η° (cP)	1.306	0.890	0.596
Li^+	26.37	38.66	58.02
Na^+	34.93	50.20	73.83
K^+	53.08	73.55	103.61
Cs^+	56.50	77.29	107.56
Me_4N^+	30.93	44.42	65.01
Et_4N^+	21.90	32.22	47.95
Pr_4N^+	15.33	23.22	35.78
Bu_4N^+	12.56	19.31	30.40
Cl^-	54.33	76.39	108.96
Br^-	56.15	78.22	110.69
I^-	55.39	76.98	108.76

B. Oxo anions.^{b)}

Temp. (°C)	0	18	25
η° (cP)	1.787	1.053	0.890
ClO_4^-	39.6	58.8	67.36
SO_4^{2-}	20.5	34.2	40.01

a) R. L. Kay, in "Water", ed. by F. Franks, (Plenum, New York, 1973), Vol. 3, Chap. 4.

b) R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", (Butterworths, London, 1959).

Table A4.7. Limiting ionic conductances of monovalent ions in acetone at various pressures at 30 °C.^{a)}

A. Alkali metal ions.^{b)}

Press. (kg/cm ²)	1	260	520	780	1040	1560	2070
η^0 (cp)	0.925	0.355	0.407	0.457	0.504	0.607	0.713
Li ⁺	78.6	69.3	62.3	56.3	51.4	43.7	37.8
Na ⁺	82.6	73.0	65.6	59.2	54.3	46.3	39.8
K ⁺	84.1	74.6	66.8	60.5	55.4	47.2	40.8
Cs ⁺	89.2	79.1	71.4	64.5	59.1	50.4	43.6

B. Tetraalkylammonium ions.^{c)}

Press. (bar)	1	138	276	413	551
η (cp)	0.295	0.328	0.358	0.388	0.414
Me ₄ N ⁺	91.1	83.8	78.0	72.4	68.2
Et ₄ N ⁺	86.8	80.1	74.2	68.9	65.0
Pr ₄ N ⁺	70.2	64.4	60.0	56.1	52.7

Table A4.7.B. (continue)

Press. (bar)	689	827	965	1103
η° (cp)	0.440	0.465	0.491	0.516
Me_4N^+	64.0	61.3	57.5	55.2
Et_4N^+	61.0	57.9	57.6	51.8
Pr_4N^+	49.7	47.3	44.7	42.4

- a) Because the experimental data is not available, it is assumed that transference numbers are independent of temperature and pressure.
- b) E. Inada, Rev. Phys. Chem. Jpn. 48, 72 (1978).
- c) W. A. Adams and K. J. Laidler, Can. J. Chem. 46, 1977 (1968).

Table A4.8. Limiting ionic conductances of monovalent ions in methanol at various pressures at 25 °C.^{a)}

Press. (bar)	1	500	1000	1500	2000
η° (cp)	0.544	0.668	0.800	0.923	1.037
Li ⁺	39.55	33.95	29.13	25.83	23.96
Na ⁺	45.17	38.29	32.84	29.07	26.25
K ⁺	52.44	45.65	39.86	35.88	32.92
Me ₄ N ⁺	68.73	55.97	49.31	43.34	38.94
Bu ₄ N ⁺	28.94	31.61	26.14	22.31	19.75

a) B. Watson and R. L. Kay, cited in R. L. Kay, in "Water",
ed. by F. Franks, (Plenum, New York, 1980), Vol. 3,
Chap. 4.

Table A4.9. Limiting ionic conductances of monovalent ions
in water at various pressures at 25 °C.

A. Alkali metal ions.^{a)}

Press. (kg/cm ²)	1	250	500	750	1000
η^0 (cp)	0.890	0.885	0.883	0.884	0.886
Li ⁺	38.67	39.22	39.63	39.93	40.14
K ⁺	73.51	73.73	73.82	73.76	73.58
Cs ⁺	77.27	77.13	76.80	76.32	75.71

Press. (kg/cm ²)	1250	1500	1750	2000
η^0 (cp)	0.892	0.900	0.910	0.920
Li ⁺	40.29	40.40	40.50	40.61
K ⁺	73.29	72.89	72.41	71.85
Cs ⁺	75.00	74.25	73.47	72.70

B. Tetraalkylammonium ions.^{b)}

Press. (bar)	1	500	1000	1500	2000
η° (cp)	0.890	0.883	0.887	0.901	0.922
Me_4N^+	44.42	43.51	42.34	41.47	39.67
Et_4N^+	32.22	31.62	30.89	30.12	29.18
Pr_4N^+	23.22	22.89	22.42	21.97	21.47

a) M. Nakahara, T. Török, N. Takisawa, and J. Osugi,
J. Chem. Phys., 76, 5145 (1982).

b) R. L. Kay, in "Water", ed. by F. Franks, (Plenum, New
York, 1980), Vol. 3, Chap. 4.

Table A4.10. Limiting ionic conductances of monovalent ions
in methanol-water mixtures at 25 °C and 1 bar.

Methanol (mol%)	0	50 ^{a,b)}	100
η (cP)	0.890	1.32	0.544
Na^+	50.2	29.6	45.2
K^+	73.6	38.1	52.4
Cl^-	76.4	37.1	52.4

a) H. F. Schiff and R. Gordon, J. Chem. Phys. 16, 366
(1948).

b) L. W. Shemilt, J. A. Davis, and A. R. Gordon, J. Chem.
Phys. 16, 340 (1948).

Table A4.11. Limiting ionic conductances of monovalent ions in ethanol-water mixtures at 25 °C and 1 bar.^{a)}

Ethanol (mol%)	0	5	10	15	20	30	40
η^0 (cP)	0.890	1.390	1.890	2.205	2.354	2.334	2.163
Li^+	38.7	25.5	19.2	16.4	15.1	13.9	13.2
Na^+	50.2	36.2	28.9	24.2	21.7	-	19.4
K^+	73.6	52.0	39.5	33.1	29.0	24.6	22.3
Cs^+	77.3	54.6	41.5	34.3	29.9	25.6	23.1
Me_4N^+	44.4	31.4	24.5	21.5	19.8	18.5	18.7
Et_4N^+	32.2	22.6	17.9	16.2	15.5	15.4	16.0
Pr_4N^+	23.2	16.0	12.6	11.6	11.3	11.7	12.4
Bu_4N^+	19.3	13.4	10.6	9.8	9.6	9.8	10.5
Cl^-	76.4	51.2	38.1	32.0	28.7	25.4	23.7
Br^-	78.2	52.2	38.9	32.2	28.8	26.4	25.3
I^-	77.0	51.3	37.8	31.5	-	-	-

Table A4.11. (continue)

Ethanol (mol%)	50	60	70	80	90	100
η^0 (cP)	1.952	1.750	1.565	1.401	1.248	1.087
Li^+	13.1	13.3	13.7	14.3	15.6	17.1
Na^+	-	18.7	-	-	-	20.3
K^+	21.6	21.5	21.9	22.3	22.8	23.6
Cs^+	22.0	22.2	22.6	23.6	24.7	26.5
Me_4N^+	19.1	19.5	20.4	22.3	25.3	29.7
Et_4N^+	17.0	17.8	19.1	21.1	24.3	29.3
Pr_4N^+	13.5	14.8	16.0	17.3	19.6	23.1
Bu_4N^+	11.6	12.9	14.2	15.6	17.1	19.7
Cl^-	22.9	22.6	22.5	22.3	22.0	21.9
Br^-	24.6	24.3	24.4	24.3	24.0	23.8
I^-	-	-	-	-	-	27.0

a) R. L. Kay and T. L. Broadwater, J. Solut. Chem. 5, 57
(1976).

Table A4.12. Limiting ionic conductances of monovalent ions in dioxane-water mixtures at 25 °C and 1 bar.

A. Lithium ion.^{a,b)}

Dioxane (wt%)	η° (cP)	λ°	Dioxane (wt%)	η° (cP)	λ°
0.0	0.890	38.67	69.8	1.928	16.71
18.8	1.268	28.95	75.6	1.827	16.01
45.9	1.845	19.27	78.4	1.761	15.76
65.1	1.976	17.11			

B. Sodium ion.^{a,c)}

Dioxane (wt%)	η° (cP)	λ°	Dioxane (wt%)	η° (cP)	λ°
0.0	0.890	50.21	70.6	1.917	19.71
34.2	1.598	29.65	73.5	1.871	19.20
53.7	1.953	22.90	77.7	1.778	17.30
60.5	1.992	21.60	79.9	1.721	16.25

C. Potassium ion.^{a,d)}

Dioxane (wt%)	η° (cP)	λ°	Dioxane (wt%)	η° (cP)	λ°
0.0	0.890	73.55	61.7	1.991	25.80
22.2	1.330	50.06	69.9	1.928	23.22
43.65	1.803	33.37	75.5	1.874	21.23
56.7	1.977	27.58	78.8	1.755	19.59

D. Rubidium ion.^{a,e)}

Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0	Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0
0.0	0.890	77.28	70.5	1.920	23.43
36.2	1.636	39.56	77.5	1.786	20.27
61.9	1.987	26.34	80.1	1.720	19.48

E. Cesium ion.^{a,f)}

Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0	Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0
0.0	0.890	76.73	70.5	1.921	22.49
47.5	1.862	33.04	75.5	1.827	20.71
64.4	1.980	24.77	78.8	1.756	18.68

F. Chloride ion.^{g)}

Dioxane (wt%)	λ^0	Dioxane (wt%)	λ^0
0	76.39	70	22.8
20	51.2	82	19.0
45	35.0		

G. Bromide ion.^{h)}

Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0	Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0
0.0	0.890	78.22	63.0	1.983	27.35
22.2	1.330	50.05	70.2	1.923	24.70
45.6	1.835	33.93	78.7	1.758	18.93
56.4	1.972	29.82			

H. Iodide ion.ⁱ⁾

Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0	Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0
0.0	0.890	77.43	63.7	1.986	27.49
22.1	1.328	46.12	70.7	1.922	26.26
44.6	1.820	31.53	75.2	1.839	24.98
57.1	1.982	28.49	78.5	1.754	22.2

I. Tetrabutylammonium ion.^{j)}

Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0	Dioxane (wt%)	η^0 (cP)	λ^0
0.0	0.890	19.31	45	1.828	11.45
10	1.087	16.79	50	1.909	11.23
20	1.288	14.73	55	1.965	11.19
30	1.508	13.09	60	1.991	11.33
35	1.620	12.46	65	1.979	11.66
40	1.729	11.90	70	1.922	12.15

J. Limiting ionic conductances of some ions in dioxane-water mixtures at 25 °C and 1 bar after Kay et al.^{k)}

Dioxane (wt%)	9.41	17.18	30.05	46.28
η^0 (cp)	1.075	1.234	1.510	1.851
K ⁺	65.51	54.33	43.37	32.09
Bu ₄ N ⁺	16.73	14.86	13.43	-
Cl ⁻	64.41	55.74	44.84	34.51
Br ⁻	65.29	55.98	-	34.86

- a) The limiting ionic conductances for Cl⁻ are interpolated from Tab. A4.12.F.
- b) T. L. Fabry and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 68, 971 (1964).
- c) R. W. Kunze and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 67, 911 (1963).
- d) J. E. Lind and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 65, 999 (1961).
- e) R. W. Kunze and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 67, 914 (1963).
- f) J. Justice and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 67, 1707 (1963).
- g) (a) B. B. Owen and G. W. Waters, J. Am. Chem. Soc. 60, 2371 (1938), (b) H. S. Harned and E. C. Dreby, J. Am. Chem. Soc. 61, 3113 (1939).
- h) J. E. Lind Jr. and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 66, 1727

- (1962); λ° for Rb^{+} are interporated from Tab. A4.12.D.
- i) J. E. Lind Jr. and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. 65, 1414
(1961); λ° for Cs^{+} are interporated from Tab. A4.12.E.
- j) P. L. Mercier and C. A. Kraus, Proc. Natl. Acad. Sci. 41,
1033 (1955); λ° for Br^{-} are interpolated from Tab.
A4.12.G.
- k) R. L. Kay and T. L. Broadwater, Electrochim. Acta 16,
667 (1971).

A5. Rotational correlation times.

Table A5.1. Rotational correlation times of oxo anions in heavy water at various temperature at 1 bar.^{a,b)}

A. Perchlorate ion.

Temp. (°C)	τ_R (ps)	Temp. (°C)	τ_R (ps)
3.5	1.12	28.3	0.77
4.0	1.13	33.7	0.73
7.1	1.06	35.7	0.69
10.0	0.99	43.0	0.64
15.2	0.93	50.0	0.59
17.0	0.89	64.3	0.58
22.1	0.84	65.2	0.49

B. Sulfate ion.

Temp. (°C)	τ_R (ps)	Temp. (°C)	τ_R (ps)
5.0	5.08	28.9	2.83
6.5	4.95	32.7	2.51
7.7	4.73	38.2	2.36
10.0	4.37	48.2	2.06
15.1	3.89	53.0	1.90
19.2	3.55	66.7	1.51
20.7	3.35	84.2	1.18

C. Phosphate ion.

Temp. (°C)	τ_R (ps)	Temp. (°C)	τ_R (ps)
4.7	34.4	28.3	15.4
5.2	33.1	33.9	13.4
8.2	29.0	37.0	12.7
10.2	27.7	46.5	10.1
14.7	23.4	53.3	9.3
18.8	20.2	67.2	6.0
21.6	17.8	84.5	4.8

a) Y. Masuda, M. Sano, and H. Yamatera, J. Phys. Chem. 89,
3086 (1985).

b) Y. Masuda, private communication

Table A5.2. Rotational correlation times of oxo anions in heavy methanol at various temperature at 1 bar.^{a,b)}

A. Perchlorate ion.

Temp. (°C)	τ_R (ps)	Temp. (°C)	τ_R (ps)
-41.7	1.53	4.3	0.84
-39.2	1.47	11.7	0.79
-33.3	1.36	30.0	0.71
-25.7	1.22	38.9	0.66
-14.6	1.08	47.8	0.62
-6.2	0.95		

B. Sulfate ion.

Temp. (°C)	τ_R (ps)	Temp. (°C)	τ_R (ps)
-42.0	17.7	-4.4	7.97
-37.3	16.0	4.7	6.99
-31.5	14.1	6.7	6.64
-25.1	12.2	15.4	5.88
-19.9	10.9	29.0	4.87
-17.8	10.5	42.3	3.77
-7.3	8.35	51.7	3.48

a) Y. Masuda, M. Sano, and H. Yamatera, J. Phys. Chem. 89, 3086 (1985).

b) Y. Masuda, private communication

A6. Viscosity B coefficient.

Table A6.1. Viscosity B coefficient of monovalent ions in various solvents at 25 °C and 1 bar.

Solvent	water ^{a)}	MeOH ^{b)}	acetonitrile ^{f)}
Li ⁺	0.1495	0.39 ^{c)}	0.52
Na ⁺	0.0863	0.36 ^{d)}	0.51
K ⁺	-0.0070	0.38 ^{a)}	0.50
Rb ⁺	-	0.26 ^{c)}	-
Cs ⁺	-0.045	0.38 ^{c)}	-
Me ₄ N ⁺	0.1175	-0.01 ^{e)}	-
Et ₄ N ⁺	0.3807	0.12 ^{e)}	-
Pr ₄ N ⁺	1.092	0.30 ^{e)}	-
Bu ₄ N ⁺	1.396	0.49 ^{e)}	0.59
Cl ⁻	-0.0070	0.38 ^{a)}	0.42
Br ⁻	-0.032	0.36 ^{e)}	0.32
I ⁻	-0.0685	0.29 ^{e)}	0.26

a) R. H. Stokes and R. Mills, "Viscosity of electrolyte and Related Properties", (Pergamon, London, 1965).

b) For the division of the B coefficients of electrolyte into the ionic contributions, we assume that $B(K^+) = B(Cl^-)$.

c) R. A. Stairs, in "Thermodynamic Behavior of Electrolyte in Mixed Solvents II", ed. by W. F. Furter, (American Chemical Society, Washington, D. C., 1979) Chap. II.

- d) J. B. Bare and J. F. Skinner, J. Phys. Chem. 76, 434 (1972).
- e) R. L. Kay, T. Vituccio, C. Zawoyski, and D. F. Evans, J. Phys. Chem. 70, 2336 (1966).
- f) D. S. Gill and M. S. Chauhan, Z. Phys. Chem. (N. F.) 140, 149 (1984).

Table A6.2. Viscosity B coefficients of KI in methanol at various temperatures at 1 bar.^{a,b)}

Temp. (°C)	B	Temp. (°C)	B
25	0.444	40	0.405
30	0.416	45	0.401
35	0.408	50	0.399

- a) H. T. Briscoe and W. T. Rinehart, J. Phys. Chem. 46, 387 (1942).
- b) We recalculate the B coefficients according to the data in the concentration range of $c \leq 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Table A6.3. Viscosity B coefficients of monovalent ions in water at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	5	15	25	35	45	55
Li ⁺	0.166	0.153	0.144	0.135	0.129	0.125
Na ⁺	0.075	0.083	0.085	0.083	0.082	0.081
K ⁺	-0.041	-0.021	-0.007	0.004	0.013	0.020
Me ₄ N ⁺	0.126	0.116	0.116	0.113	0.109	0.109
Et ₄ N ⁺	0.409	0.370	0.340	0.318	0.297	0.282
Cl ⁻	-0.041	-0.021	-0.007	0.004	0.013	0.020
Br ⁻	-0.080	-0.056	-0.040	-0.026	-0.014	-0.004
I ⁻	-0.130	-0.102	-0.083	-0.067	-0.054	-0.047

Table A6.3. (continue)

Temp. (°C)	65	75	85	95
Li^+	0.122	0.121	0.119	0.117
Na^+	0.083	0.085	0.085	0.087
K^+	0.025	0.030	0.036	0.039
Me_4N^+	0.108	0.107	0.107	0.106
Et_4N^+	0.272	0.262	0.255	0.253
Cl^-	0.025	0.030	0.036	0.039
Br^-	0.004	0.011	0.015	0.021
I^-	-0.038	-0.028	-0.023	-0.016

a) D. J. P. Out and J. M. Los, J. Solut. Chem. 9, 19
(1980).

Table A6.4. Viscosity B coefficients of monovalent ions in formamide at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	25	35	45
Li ⁺	0.309	0.282	0.263
K ⁺	0.195	0.179	0.161
Cs ⁺	0.146	0.137	0.125
Cl ⁻	0.169	0.166	0.164
Br ⁻	0.127	0.125	0.124
I ⁻	0.097	0.091	0.103

a) N. Martinus and C. A. Vincent, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 77, 141 (1987).

Table A6.5. Viscosity B coefficients of monovalent ions in N-methylacetamide at various temperatures at 1 bar.^{a)}

Temp. (°C)	35	55		35
Li ⁺	0.880	0.835	CCl ₄	-0.033
Na ⁺	0.714	0.694	n-C ₁₂ H ₂₆	-0.051
K ⁺	0.753	0.743	Me ₃ EtC	-0.130
Cs ⁺	0.632	0.614	Et ₄ C	-0.096
Cl ⁻	0.243	0.219	water	0.025
Br ⁻	0.173	0.145		
I ⁻	0.095	0.133		

a) P. T. Thompson, M. Durbano, J. L. Turner, and R. H. Wood,
J. Solut. Chem. 9, 955 (1980).

Table A6.6. Viscosity B coefficients of monovalent ions
in methanol-water mixtures at 25 °C and 1 bar.^{a)}

A. Potassium and chloride ion.^{b)}

MeOH (mol%)	B	MeOH (mol%)	B
0.0	-0.0070	51.0	0.091
10.0	-0.008	64.1	0.113
29.9	-0.020	80.1	0.281
40.1	-0.037	100	0.356

B. Lithium ion.^{c)}

MeOH (mol%)	B	MeOH (mol%)	B
32	0.211	81	0.338
50	0.286	90	0.339
60	0.267	100	0.407
69	0.287		

C. Cesium ion.^{c)}

MeOH (mol%)	B	MeOH (mol%)	B
10.0	-0.054	64.1	0.134
22.9	-0.066	80.1	0.142
40.1	0.049	89.7	0.254
51.0	0.093	100	0.399

- a) R. A. Stairs, in "Thermodynamic Behavior of Electrolyte in Mixed Solvents II", ed. by W. F. Furter, (American Chemical Society, Washington, D. C., 1979) Chap. II.
- b) For the division of the B coefficients of electrolyte into the ionic contributions, we assume that $B(K^+) = B(Cl^-)$.
- c) B for Cl^- are interpolated from Tab. A6.6.A.